Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaft...

Ankündigung.

Die Klassiker der exakten Wissenschaften umfassen ihrem Namen gemäss die rationellen Naturwissenschaften, von der Mathematik bis zur Physiologie und enthalten Abhandlungen aus den Gebieten der Mathematik, Astronomie, Physik, Chemie (einschliesslich Krystallkunde) und Physiologie.

Die allgemeine Redaktion führt **Dr. W. Ostwald,** o. Professor an der Universität Leipzig; die einzelnen Ausgaben werden durch

besorgt.
worden:
Prof. Dr.
ünchen),
: Physik

etwaige



Verhält-
und Ab-
S.) 80 ℛ.
ntheorie.
.) 50 ℛ.
.) 80 ℛ.
.. Wan-

lie Lehre
rey. Mit

1 Taf. (46 S.) ℳ 1.—.

» 7. **F. W. Bessel,** Länge d. einfachen Secundenpendels. Herausg. von H. Bruns. Mit 2 Taf. (171 S.) ℳ 3.—.

» 8. **A. Avogadro** u. **Ampère,** Abhandlungen zur Molekulartheorie. (1811 u. 1814.) Mit 3 Taf. Herausg. v. W. Ostwald. (50 S.) ℳ 1.20.

» 9. **H. Hess,** Thermochemische Untersuchungen. (1839—1842.) Herausg. v. W. Ostwald. (102 S.) ℳ 1.60.

» 10. **F. Neumann,** D. mathem. Gesetze d. inducirten elektrischen Ströme. (1845.) Herausg. v. C. Neumann. (96 S.) ℳ 1.50.

» 11. **Galileo Galilei,** Unterredungen u. mathematische Demonstrationen über zwei neue Wissenszweige etc. (1638.) 1. Tag mit 13 u. 2. Tag mit 26 Fig. im Text. Aus d. Italien. übers. u. herausg. v. A. v. Oettingen. (142 S.) ℳ 3.—.

» 12. **I. Kant,** Theorie d. Himmels. (1755.) Herausg. v. H. Ebert. (101 S.) ℳ 1.50.

» 13. **Coulomb,** 4 Abhandlgen über d. Elektricität u. d. Magnetismus. (1785-1786.) Übers. u. herausg. v. W. König. Mit 14 Textf. (88 S.) ℳ 1.80.

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages.

Ueber das Gesetz,

nach welchem die

EINWIRKUNG DER SÄUREN

auf den Rohrzucker

stattfindet,

von

LUDWIG WILHELMY

in Heidelberg.

(1850.)

Herausgegeben

von

W. Ostwald.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1891.

Ueber das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet.

Von

Ludwig Wilhelmy

in Heidelberg.

---

[413] Der die Polarisationsebene des durch seine Auflösung gehenden Lichts nach rechts drehende Rohrzucker wird bekanntlich durch Einwirkung von Säuren in linksdrehenden Schleimzucker verwandelt. Da man nun mit Hülfe eines Polarisationsapparats, namentlich unter Anwendung der *Soleil'*schen Doppelplatte, mit grosser Leichtigkeit und Sicherheit der Ablesung in jedem Augenblicke bestimmen kann, wie weit diese Umwandlung vorgeschritten ist, so schien mir hierdurch die Möglichkeit gegeben, die Gesetze des in Rede stehenden Vorgangs zu ermitteln, andererseits aber die Aufgabe von Interesse, festzustellen, in welcher Weise die chemische Action, wenigstens in diesem speciellen Falle, der aber gewiss nur ein einzelner Repräsentant einer grösseren Reihe von Erscheinungen sein wird, — denn in der Natur folgt Alles allgemeinen Gesetzen — abhängig sei von sämmtlichen ihr Eintreten bedingenden Umständen. [1])

Ich glaubte, dass man auf diesem Wege werde feststellen können, in welcher Weise diese Action — ähnlich wie der Dampfdruck und die Ausdehnung der Körper — eine Function der Temperatur sei, inwiefern sie — analog der elektrischen und magnetischen Anziehung und Abstossung — ihrem Werth nach abhängig sei von dem Abstande [414] der Theile, wie sie etwa modificirt werden mögen vom Luftdruck und von der Anzahl der sich in wechselseitiger Einwirkung gegenüberstehenden Moleküle.

Ich gestehe gern ein, dass die Natur dieser Versuche, bei denen es auf ein Urtheil des Auges in Vergleichen zweier Farbentöne ankommt, eine unbedingte Genauigkeit der Resultate nicht gestattet, überdies weiss jeder, der sich mit derartigen Arbeiten beschäftigt hat, wie sehr man abhängig ist von der Beschaffenheit des Lichts und der Atmosphäre; dennoch glaube ich, dass meine Beobachtungen durch die auffallende Uebereinstimmung, die sie im Allgemeinen zeigen, genügendes Vertrauen in die Richtigkeit der ermittelten Gesetze gewähren können, wenigstens habe ich, was den einzelnen Beobachtungsresultaten an Zuverlässigkeit abgeht, durch die grosse Zahl der angestellten Versuche zu ersetzen gesucht. Die in den betreffenden Formeln vorkommenden Constanten werden freilich noch einer Berichtigung bedürfen.

Der Apparat, dessen ich mich bediente, ist von *Soleil* nach den Angaben von *Amici* construirt und findet sich in *Poggendorff*'s Annalen Bd. 64, S. 472. Leider befindet sich kein Nonius an der Kreistheilung, so dass die Ablesung, welche oft grössere Genauigkeit zugelassen hätte, in den Bruchtheilen eines Grades nur nach ungefährer Schätzung stattfinden konnte. In Fällen, wo es nicht leicht war, die genaue Farbenübereinstimmung aufzufinden, oder wo diese überhaupt nicht mehr absolut war, wurde, um wenigstens die relativ grösste zu erzielen, eine doppelte Ablesung an den Punkten gleicher Farbendifferenz zu beiden Seiten vorgenommen, und dann das Mittel genommen. Da die Uebereinstimmung am vollkommensten und die Farbennuance am empfindlichsten wird in der Nähe des Nullpunktes, so wurde, so weit es sich thun liess, die Zersetzung immer so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit nur noch eine geringe Drehung in dem einen oder andern Sinne hervorbrachte. Grosse Drehungen, bei denen, wie *Biot* gezeigt hat, die Färbung beider Plattenhälften nicht [415] wieder zur Gleichheit, auch nicht zur annähernden, zurückgeführt werden kann, wurden ohne Anwendung der Platten auf die gewöhnliche Weise bestimmt *).

Die Temperaturen wurden constant gehalten mittelst eines

*) Uebrigens bemerkt auch *Biot*, dass bei Drehungen unter 48° die Identität der Bilder noch zu erreichen sei und mit dem Eintreten der Teinte de passage zusammenfalle. Bei seinen betreffenden Beobachtungen habe er keine Differenzen zwischen den nach der einen oder anderen Methode gemachten Bestimmungen wahrgenommen (Comptes rend. T. 20, p. 1757).

kleinen Apparats aus verzinntem Eisenblech, welcher mit einem Umrührer so wie mit einem Thermometer von willkürlicher Theilung (3,039 Div. = 1^{0} C.) versehen war.

Die Glasröhren, welche die Mischungen enthielten, standen in Oeffnungen des Deckels. Das Ganze wurde entweder über eine genau regulirte Spirituslampe gestellt, die ebenso viel Wärme zuführte, als die Wandungen des Gefässes abgaben, oder in ein grösseres hölzernes Geräth versenkt, das mit Wasser von gleicher Temperatur gefüllt war. Uebrigens wurde auf die Constanz der Temperatur, deren grosse Wichtigkeit bald zu erkennen war, die möglichste Sorgfalt verwendet. Die Zahl der Säuren, deren Einwirkung studirt wurde, beschränkte sich vorläufig auf vier, nämlich: Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure. Beiläufige Versuche zeigten, dass Oxalsäure ebenfalls den rechtsdrehenden Zucker in linksdrehenden verwandelt, Essigsäure aber, selbst wenn die Mischung in Wasser von 100^{0} versenkt wurde, eine derartige Umkehrung nicht hervorbrachte [2]); beides ist auch schon durch die Versuche Anderer bekannt.

Die erste Frage, welche sich in Bezug auf diesen Vorgang darbot, war: ob die Säure selber eine Modification erleide und dadurch theilweise unwirksam werde, oder ob sie selbst unverändert bleibend, nur den vorhandenen Zucker durch ihre Gegenwart zu einer anderen Anordnung seiner Bestandtheile disponire. Dass der linksdrehende Zucker nicht etwa die Säure in Verbindung enthalte und [**416**] dass diese Veränderung im Sinne der Drehung, wenn einmal die entsprechende Modification eingetreten war, nicht mehr abhängig war von der Gegenwart der Säure in der Flüssigkeit, ergab sich aus einem Versuch, durch welchen dargethan wurde, dass eine durch Schwefelsäure modificirte Zuckerauflösung ihr Drehungsvermögen nach links, seinem Werthe nach abhängig von der Temperatur, unverändert beibehielt, nachdem die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt entfernt war.

Kehren wir zu der erwähnten Frage zurück, so wird es zunächst erforderlich sein, den Vorgang unter der einen oder anderen Annahme durch eine mathematische Formel auszudrücken und dann zu sehen, ob dieselbe mit den Versuchsresultaten in Uebereinstimmung sei.

Die beim Beginn noch vorhandene Menge rechtsdrehenden Zuckers sei Z_0, die Säuremenge S_0, der Umwandlungscoëfficient des Zuckers für die Zeiteinheit sei M; setzt man nun voraus:

1) dass die Säure ebenfalls modificirt, d. h. theilweise unwirksam werde, und nennt man ihren Veränderungscoëfficient N, so findet man die Zuckerverluste in den auf einander folgenden Zeiteinheiten:

$$V_1 = MZ_0 S_0, \; V_2 = MZ_1 S_1, \; V_3 = MZ_2 S_2 \text{ etc.}$$

ebenso die Säureverluste:

$$v_1 = NZ_0 S_0, \; v_2 = NZ_1 S_1, \; v_3 = NZ_2 S_2 \text{ etc.}$$

Es ist aber:

$$Z_1 = Z_0 - V_1, \; Z_2 = Z_1 - V_2 \text{ etc.}$$
$$S_1 = S_0 - v_1, \quad S_2 = S_2 - v_2 \text{ etc.}$$

oder

$$Z_1 = Z_0 (1 - MS_0) = Z_0 - \varDelta Z$$
$$S_1 = S_0 (1 - NZ_0) = S_0 - \varDelta S,$$

mithin

$$Z_2 = Z_1 (1 - MS_1) = (Z - \varDelta Z) [1 - M (S_0 - \varDelta S)]$$

oder, wenn man das Product der beiden sehr kleinen Grössen M und $\varDelta S$ vernachlässigt:

$$Z_2 = Z_0 (1 - MS_0)^2.$$

[**417**] Ebenso:

$$S_2 = S_1 (1 - NZ_1) = S_0 (1 - NZ_0) [1 - N (Z_0 - \varDelta Z)]$$
$$= S_0 (1 - NZ_0)^2,$$

daher:

$$V_1 = MZ_0 S_0, \; V_2 = MZ_0 S_0 (1 - MS_0) (1 - NZ_0)$$
$$V_3 = MZ_0 S_0 (1 - MS_0)^2 (1 - NZ_0)^2 \text{ etc. etc.}$$

und die Summe aller Verluste in der Zeit T:

$$V = \int_0^T MZS (1 - MS)^T (1 - NZ)^T dT.$$

$$V = \frac{MZS [(1 - MS)^T (1 - NZ)^T + C]}{l : (1 - MS) + l : (1 - NZ)}.$$

Da für $T = 0$ $V = 0$, so ergiebt sich $C = -1$ und

$$V = \frac{MZS [1 - (1 - MS)^T (1 - NZ)^T]}{NZ + MS},$$

wenn man unter Berücksichtigung des unendlich kleinen Werthes von M und N die Logarithmen durch das erste Glied der entsprechenden Reihen ausdrückt. Nach langen Zeiträumen wird dann:

$$V = \frac{MZS}{NZ + MS}$$

und wenn man den unverändert gebliebenen Zucker mit R bezeichnet:

$$R = Z - V = \frac{NZ^2}{NZ + MS} = \frac{Z}{1 + \frac{MS}{NZ}}.$$

Unter der gemachten Voraussetzung würde R niemals $= 0$ werden können, auch würde sein Werth abhängig sein von dem Bruch $\frac{MS}{NZ}$, mithin von der angewendeten Säuremenge S. Die in Tabelle I zusammengestellten Versuche beweisen, dass letzteres nicht der Fall, mithin die gemachte Annahme unzulässig ist, die Säure daher unverändert bleibt und nur der Zucker modificirt wird.

[418] **Tabelle I.**

$Z.$	$S.$	$T.$	$D.$
+ 23°,25	3 g Salzsäure	100h	— 7°,5
»	2 g »	»	— 7°,5
»	1 g »	»	— 7°,5
+ 45°	2 g »	144h	— 15°,25
»	1 g »	192h	— 14°,75
»	0,5 g »	»	— 15°

(Darin bedeutet D die Ablesung nach der Zeit T.)

Unter dieser letzteren Voraussetzung kann man aber die Formel, welche den chemischen Vorgang darstellt, in folgender Weise entwickeln:

Es seien die oben eingeführten Bezeichnungen beibehalten, dann ist dZ der Zuckerverlust in dem Zeit-Element dT und zwar nehme man an, derselbe sei bestimmt durch die Formel:

$$-\frac{dZ}{dT} = MZS,$$

worin M, wie vorher, den mittleren Werth der unendlich kleinen Quantität der Zuckereinheit bedeutet, welche im Zeitelement durch die Einwirkung jeder vorhandenen Säureeinheit umgewandelt wird. [3])

Obige Gleichung giebt durch Integration:

$$\log Z = -\int_0^T MS\,dT,$$

oder da, wie bereits gezeigt, S constant, andererseits auch M unabhängig ist von Z und daher zugleich von T, welches später noch durch Versuche nachgewiesen werden soll:

$$\log Z = -MST + C.$$

Für $T = 0$ ist $Z = Z_0$, mithin:

$$lZ_0 - lZ = MST \text{ oder } Z = Z_0 e^{-MST}.$$

Dieser letzteren Formel wird man sich, da darin Z_0, S und T gegeben, Z durch den Versuch bekannt ist, zur Bestimmung von M bedienen können, wobei indess zu bemerken [**419**] ist, dass die erhaltenen endlichen Werthe zugleich noch einen unendlich grossen Factor, nämlich die Anzahl der in der Zeiteinheit enthaltenen Zeitelemente, einschliessen.

Die hier gestellte Aufgabe wird nun darin bestehen, zu ermitteln, ob und in welcher Weise M abhängig sei von den verschiedenen physikalischen Bedingungen des Vorganges, also ob und in welcher Art M eine Function sei der Zeit, der Zuckermenge, der Säuremenge, der Menge des Auflösungsmittels, der Qualität der Säure, der Temperatur und des Luftdrucks. Diese Fragen zu beantworten, soll in dem Folgenden der Reihe nach versucht werden.

Zuvor ist aber noch ein für die Berechnung der Versuche wichtiger Punkt zu erörtern. Durch die Einwirkung der Säure auf den Zucker wird bekanntlich nicht nur ein Antheil des rechtsdrehenden Zuckers fortgenommen, sondern auch in entgegengesetzt drehenden verwandelt. War mithin die Drehung ursprünglich $= Z^0$, so wird sie, nachdem ein um X^0 drehendes Zuckerquantum umgewandelt worden, nur noch $= (Z - X - \mu X)^0$ sein. Um aus dieser durch Beobachtung gegebenen Grösse X selbst zu finden, wird man μ kennen müssen. *Biot* hat für μ, d. h. für die Grösse, welche angiebt, um wie viel eine Zuckermenge, die um 1^0 rechtsdrehend wirkte, nach der Umkehrung links dreht, den Namen des Inversionscoëfficienten eingeführt. Mit X ergiebt sich dann auch $Z = Z_0 - X$. Die Bestimmung des Inversionscoëfficienten hat mir Anfangs Schwierigkeiten gemacht, auch *Biot* ist in seinen Angaben

über denselben schwankend gewesen. In seiner Arbeit über den Zuckergehalt des Mais*) giebt er für μ

für Salzsäure $= 0,38$
für Schwefelsäure $= 0,3867$,

bemerkt aber selbst, dass er sehr abweichende Resultate erhalten habe, die er indess auf verschiedene Reinheit des Zuckers schieben zu können meint. In einem späteren Aufsatz **) giebt er sodann:

[420] für Schwefelsäure $\mu = 0,417$
für Salpetersäure $\mu = 0,394$
für Salzsäure $\mu = 0,38$.

Hierbei ist zunächst zu bemerken, dass *Biot*, so viel mir bekannt ist, sich nicht darüber ausspricht, für welche Temperatur diese Coëfficienten gelten sollen; da aber das Drehungsvermögen des Schleimzuckers abhängig ist von der Temperatur, so muss auch der Werth von μ nach der Temperatur der Ablesung verschieden ausfallen. Will man daher den Werth von μ für jede Temperatur kennen, so muss man zunächst das Gesetz ermitteln, nach welchem das Drehungsvermögen des Schleimzuckers von der Temperatur abhängig ist.

So viel mir bekannt, existiren über diese Abhängigkeit keine genauen Versuche. *Clerget* berücksichtigt zwar dieselben beim Aufstellen seiner Tabellen***) theilt aber keine Versuchsreihe mit, worauf er seine Annahmen über das in Rede stehende Gesetz begründet hätte. Unter diesen Umständen schien es mir nothwendig, mir über diesen Gegenstand durch einige Versuche Auskunft zu verschaffen.

Somit ergaben sich mir als unerlässliche Ergebnisse für die Hauptfrage:

1) die Ermittelung des Gesetzes, nach welchem das Drehungsgesetz des Schleimzuckers von der Temperatur abhängt;

2) die Bestimmung des Umkehrungscoëfficienten.

Ich lasse die Resultate, zu denen ich über diese beiden Punkte gelangt bin, nachstehend folgen.

---

*) Comptes rend. 15, 529.
**) Comptes rend. 17, 757.
***) Ann. de chim. et de phys. Sér. III. T. 26, p. 201.

1. Gesetz, nach welchem das Drehungsvermögen des Schleimzuckers von der Temperatur abhängt.

Ich liess mir zu den hierauf bezüglichen Versuchen einen kleinen Apparat construiren, welcher mir gestattete, die Temperatur der Zuckerlösung auf dem Polarisationsapparat genau zu bestimmen und möglichst constant zu erhalten. Ein dünnes Silberrohr, von 250 mm Länge und 10 mm **[421]** innerer Oeffnung, stand in der Axe einer 57 mm weiten Holzbüchse, welche oben und unten mit aufzuschraubenden Messingkappen versehen war. Letztere waren passend durchbohrt, so dass ein Thermometer (das oben erwähnte mit willkürlicher Scale) und eine Umrührvorrichtung angebracht werden konnte. Die Zuckerlösung war mit Salzsäure umgekehrt worden, da ich mir aber leider kein chemisch reines Silberrohr verschaffen konnte, so wurde die Säure nach beendigter Einwirkung mit Natron gesättigt, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass dadurch das Drehungsvermögen der Flüssigkeit und der Einfluss der Temperatur auf dasselbe nicht beeinträchtigt wurde. Dies hatte überdies noch den Vortheil, mich gegen eine ferne Wirkung der Säure auf den Zucker sicher zu stellen, welche jedenfalls die Versuche unzuverlässig gemacht haben würde. Das Silberrohr war oben und unten mit aufgekitteten Glasplatten verschlossen. Die Büchse wurde mit Wasser gefüllt und auf den Träger des Polarisationsapparates gestellt, dann konnte mit Leichtigkeit und fast gleichzeitig, nach erfolgtem Umrühren des erwärmten Wassers, die Temperatur und die Drehung abgelesen werden. Man gab dem Wasser im Anfange des Versuchs die höchste Temperatur, welche der Kitt ertrug, und liess es dann allmählich erkalten, indem man von Zeit zu Zeit einen Theil des Wassers mit einer Pipette entfernte, Eiswasser und Eis hinzusetzte, anhaltend umrührte und dann die Beobachtung anstellte. Die Mittheilung der Temperatur von der äusseren Flüssigkeit an die Zuckerauflösung im Innern des dünnen und engen Silberrohres ging sehr schnell von Statten, wenigstens habe ich immer wahrgenommen, dass jede Temperaturerniedrigung sofort auch eine Drehungszunahme zur Folge hatte. In der nachstehenden Tafel gebe ich die Resultate der Versuchsreihen, der beiden letzten, welche ich angestellt habe.

[422] **Tabelle II.**

Scalen-Thermometer.	Drehung		Differenz.	Scalen-Thermometer.	Drehung		Differenz.
	beobachtet.	berechnet.			beobachtet.	berechnet.	
+ 250 *)	19^0	19^0,11	+ 0,11	+ 171,5	28^0,75	28^0,88	+ 0,13
+ 248	19 ,5	19 ,36	— 0,14	169,75	29 ,5	29 ,11	— 0,39
+ 241,5	20 ,25	20 ,17	— 0,08	160,5	30 ,5	30 ,25	— 0,25
241	20 ,5	20 ,23	— 0,27	+ 156,5	30 ,5	30 ,75	+ 0,25
+ 237	21	20 ,73	— 0,27	152,5	31 ,5	31 ,25	— 0,25
234	21	21 ,10	+ 0,10	150	31 ,56	31 ,56	— 0,00
+ 232	21 ,5	21 ,25	— 0,25	+ 148,5	31 ,75	31 ,75	+ 0,00
229	22	21 ,72	— 0,28	148	32 ,5	31 ,81	— 0,69
224	22 ,5	22 ,35	— 0,15	+ 142,5	32 ,25	32 ,49	+ 0,24
+ 222	22 ,5	22 ,60	+ 0,1	141,5	33	32 ,62	— 0,38
+ 218	23 ,49	23 ,09	— 0,4	+ 134	33	33 ,55	+ 0,55
213,5	24	23 ,65	— 0,35	132,5	34 ,25	33 ,74	— 0,51
+ 206	24 ,5	24 ,59	+ 0,09	+ 129	34	34 ,18	+ 0,18
198	26	25 ,58	— 0,42	127,5	35	34 ,36	— 0,64
+ 194	26	26 ,08	+ 0,08	+ 121	35	35 ,17	+ 0,17
188	27	26 ,83	— 0,17	+ 115,5	35 ,5	35 ,85	+ 0,35
+ 184	28	27 ,33	— 0,67	+ 113,5**)	36	36 ,10	+ 0,10
177	28 ,5	28 ,20	— 0,3				

Die mit einem + bezeichneten Beobachtungen gehören der zweiten Versuchsreihe an.

Zwei frühere Reihen gaben ähnliche, jedoch nicht ganz so übereinstimmende, Resultate, wovon aber der leicht ersichtliche Grund in Vernachlässigung kleiner Vorsichtsmaassregeln zu suchen war. Ich hätte die Versuchsreihen gern bis 0^0 und unterhalb ausgedehnt, doch hinderte mich daran, obwohl die Auflösung noch bei — 10^0 vollkommen flüssig blieb, das Bethauen der Glasplatten; bei niedriger äusserer Temperatur werde ich diesen Mangel zu ergänzen suchen.

Auf der Scale des angewandten Thermometers lag der Punkt des schmelzenden Eises bei 91,5 Div., 1^0 C. war = 3,039 Div. Aus einer gegebenen Drehung D bei x Div. kann man die Drehung $\varDelta$ bei y Div. berechnen nach der Formel:

$$\varDelta = D\,[1 - 0{,}003945\,(y - x)].$$

So sind die auf der Tabelle II. zusammengestellten Werthe gefunden, [423] welche mit dem durch Beobachtung ermittelten

*) 250 Scalentheile = 52^0,15.
**) 113,5 Scalentheile = 6^0,91.

sehr gut übereinstimmen. Für die Berechnung wurde $x = 150$ genommen. Führt man statt der Scalenabtheilungen Centesimalgrade ein, so verwandelt sich die Formel in:

$$\Delta = D\,[1 - 0{,}012\,(\tau - t)],$$

wonach man also die Drehung Δ des Zuckers bei τ^0, aus der bekannten Drehung D bei t^0 berechnen kann, was dem von *Clerget* angewandten Werth sehr nahe zu kommen scheint. Darnach kann man dann auch die Werthe des Umkehrungscoëfficienten für alle Temperaturen aus dem für eine Temperatur t gefundenen sehr leicht bestimmen. Sind nämlich μ und D, μ' und Δ Coëfficienten und Drehung für t^0 und τ^0, so ist: $\mu = \frac{D}{Z}$, worin Z die ursprüngliche Drehung nach Rechts bedeutet; ferner:

$$\mu' = \frac{\Delta}{Z} = \frac{D\,[1 - 0{,}012\,(\tau - t)]}{Z}$$

$$\mu' = \mu\,[1 - 0{,}012\,(\tau - t)].$$

Dieser Formel habe ich mich bei Berechnung meiner Versuche bedient, um den Umkehrungscoëfficienten für die Temperatur der Beobachtung aus dem für 15⁰ bekannten zu berechnen.

2. Bestimmung der Umkehrungscoëfficienten.

Bei der Bestimmung der Grösse μ für die verschiedenen Säuren erhielt ich anfangs in zahlreichen Versuchen fortwährend schwankende Werthe und zwar stets kleinere als die von *Biot* angegebenen, offenbar, weil es mir nicht gelang, den rechten Moment der beendigten Einwirkung zu erfassen, die Beobachtung vielmehr bald zu früh, bald zu spät angestellt war. Endlich kam ich auf den Gedanken, sehr grosse Säuremengen zur Umwandlung des Zuckers anzuwenden; so mischte ich 10 g der Zuckerauflösung (Zuckergehalt: 4854 mg) mit

5 g Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,8403)
oder 6 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2004)
oder 6 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,1201).

[**424**] Die Umkehrung war dann sehr schnell beendigt, ich konnte den ganzen Vorgang im Polarisationsapparat selbst verfolgen und mit Leichtigkeit den Punkt des Maximums der Drehung nach links bestimmen. Ich führe die mit Schwefelsäure angestellte Beobachtungsreihe nachstehend auf:

Drehung nach rechts vor der Mischung: $36^{\circ},5$

die Mischung erfolgte um	6^h 3′		
Beobachtung, Drehung nach links um	6^h 18′	12°	($T = 20^{\circ},5$)
	6^h 30′	$13^{\circ},5$	
	6^h 37′	14°	($T = 21^{\circ}$)
	7^h 45′	14°	
	8^h 45′	$14^{\circ},25$	($T = 22^{\circ}$)
	9^h 45′	14°	($T = 22^{\circ},5$)
	2^h 45′	13°	($T = 21^{\circ},5$)
	3^h 55′	$13^{\circ},25$.	

Reducirte ich die bei der Temperatur der Ablesung gefundenen Werthe von μ' auf die Normaltemperatur 15°, so ergab sich mir:

für Schwefelsäure $\mu = 0,425$
für Salpetersäure $\mu = 0,399$
für Salzsäure $\mu = 0,386$.

Diese Zahlen weichen nur in der dritten Stelle von den *Biot*'schen ab; eine Temperaturveränderung von weniger als 1° entspricht schon dieser Differenz, ich begnügte mich daher mit dem gefundenen Werthe, ohne eine Wiederholung der Versuchsreihen anzustellen, da es ohnehin zur Erzielung einer grösseren Schärfe in der Bestimmung von μ nothwendig sein würde, mit längeren Flüssigkeitssäulen zu arbeiten (die von mir angewendete Röhre hatte eine Länge von 150 mm), überdies auch kleine Veränderungen von sehr geringem Einfluss auf die Berechnung sind. Für Phosphorsäure, mit welcher ich wegen der Langsamkeit ihrer Einwirkung nicht auf gleiche Weise verfahren konnte, nahm ich der Analogie nach und in Folge anderweitiger Beobachtungen: $\mu = 0,45$. [4])

[**425**] Nach diesen Vorarbeiten kann ich jetzt dazu übergehen, die im Früheren entwickelte Formel:

$$lZ_0 - lZ = MST$$

auf die angestellten Versuche anzuwenden.

A. Einfluss der Zeit.

Es wurden 10 g Zuckerlösung (Drehung $46^{\circ},8\,r$) mit 2 g Salpetersäure (spec. Gew. 1,2042) gemischt und in dem Apparat (Röhrenlänge 150 mm, Inhalt 13850 mg destill. Wasser bei 15°) der Verlauf der Einwirkung während eines Tages beobachtet. Die Ablesungen gaben folgende Reihen von Drehungswerthen, wobei zu bemerken ist, dass die Temperatur des Raumes und

der Flüssigkeit beim Beginn der Beobachtung = 15°,5 war, sich allmählich ein wenig erhöhte, um $1^h\ 30'$ ihr Maximum bei 18° erreichte, und dann bis zum Schluss des Versuchs langsam auf 14°,5 sank. Dem entsprechend wurden die Reste mit dem Umkehrungscoëfficienten $\mu = 0{,}3966$ abnehmend bis 0,3846 und wachsend bis 0,404 berechnet; so erhielt man die Werthe des Ausdrucks

$$\frac{\log Z - \log Z}{M S}.$$

Bei der Berechnung wurden der Bequemlichkeit halber brigg. Logarithmen angewendet, was ohne Nachtheil geschehen konnte, da es nur auf das Verhältniss der Zahlen zu einander, nicht auf deren absolute Werthe ankommt. Die so gefundenen Zahlen sind in Tabelle III. zusammengestellt.

[426] **Tabelle III.**

$T.$	Drehung.	$\frac{\log Z_0 - \log Z}{M.S}$ *)	$t.$
	+ 46°,75 vor der Mischung		
8^h	Mischung der Säure mit der Zuckerlösung		
$8^h\ 15'$	+ 43°,75		15°,5
» 30	+ 41		
» 45	+ 38 ,25		
9^h	+ 35 ,75	0,0801671	
9^h 15	+ 33 ,25		
» 30	+ 30 ,75		
» 45	+ 28 ,25		
10^h	+ 26	0,1661271	
10^h 30	+ 22		
11^h	+ 18 ,25	0,2504869	
11^h 30	+ 15		
12^h	+ 11 ,5	0,3393678	
12^h 30	+ 8 ,25		
1^h 30	+ 2 ,75	0,4882238	18°
2^h 30	— 1 ,75	0,5859208	16°
3^h 30	— 4 ,5	0,6628879	
4^h 30	— 7	0,7470561	15°
5^h 30	— 8 ,75	0,8173016	
6^h 30	— 10	0,8752936	14°,5

*) Z wird aus der beobachteten Drehung D gefunden nach der Formel:

$$Z = Z - \frac{Z_0 - D}{1 + \mu}.$$

Wie man sieht, sind die gefundenen Zahlen den abgelaufenen Zeiten sehr nahe proportional, wodurch die Richtigkeit der Formel: $Z = Z_0 e^{-MST}$ in Beziehung auf T bestätigt wird. Die kleine Abweichung von der Proportionalität ist aus den Temperaturschwankungen zu erklären, worauf ich noch näher zurückkommen werde. Eine nothwendige Folge der Gleichung ist übrigens, dass Z erst für $T = \infty$ Null werden kann, mithin die Umwandlung des Zuckers, streng genommen, niemals beendigt ist, wenngleich sehr bald wegen der Kleinheit des Restes eine weitere Abnahme unmerklich ist.

B. Einfluss der Zuckermenge.

Es ist schon früher bemerkt worden, dass der Umwandlungscoëfficient M unabhängig ist von der Zuckermenge; [**427**] dies ergiebt sich aus der bereits mitgetheilten Beobachtungsreihe. Berechnet man nämlich für jeden Zeitabschnitt M mittelst der Formel:

$$M = \frac{\log Z_0 - \log Z}{T} \cdot \frac{1}{5}$$

so erhält man folgende Werthe:

$M = 0{,}0204467 \cdot \frac{1}{5}$ ($t = 15^\circ{,}5$)
$M = 0{,}0197215$ »
$M = 0{,}0204460$ »
$M = 0{,}0195529$ »
$M = 0{,}0204748$ »
$M = 0{,}0214880$ »
$M = 0{,}0226069$ »
$M = 0{,}0213903$ »
$M = 0{,}0210030$ »
$M = 0{,}0202667$ »
$M = 0{,}0241737$ »
$M = 0{,}0240091$ »
$M = 0{,}0252094$ » $t = 18^\circ$ (Maximum der Temperatur)
$M = 0{,}0244242$ »
$M = 0{,}0192418$ »
$M = 0{,}0210170$ »
$M = 0{,}0175614$ »
$M = 0{,}0142906$ » $t = 14^\circ{,}5$.

Die geringen Schwankungen im Werthe von M entsprechen der Temperatur, deren Einfluss in einem besonderen Abschnitt nachgewiesen werden soll; somit bleibt also M constant, während die in der Flüssigkeit befindliche Zuckermenge von 46,75 bis 6,23 abgenommen hat.

Die Unabhängigkeit der Grösse M von der Zuckermenge wurde noch durch besondere Versuche nachgewiesen. Man ermittelte aus jedem der gleichzeitig und bei gleicher Temperatur angestellten Versuche, wobei ausserdem die Säuremenge S und die Wassermenge W in den Mischungen constant war, M mittelst der Formel $\log Z_0 - \log Z = MST$. Die näheren Umstände und Resultate ergeben sich aus Tabelle IV.

[428] **Tabelle IV.**

Z_0	Wasserfreie Salpeters. S.	W.	T.	D.	M.
45°	0,281 g	7,542 g	13h	+ 4°,25	0,1240
36	»	»	»	+ 3	0,1267
27	»	»	»	+ 2	0,1290
18	»	»	»	+ 1 ,25	0,1301
9	»	»	»	+ 1	0,1201

Z ist, wie immer, mittelst D aus der vorerwähnten Formel

$$Z = Z_0 - \frac{Z_0 - D}{1 + \mu},$$

berechnet.

C. Einfluss der Quantität der Säure und des Lösungsmittels.[5]

[499] Versuche, bei denen ich die Menge der auf den Zucker einwirkenden Säure veränderte, liessen mich bald erkennen, [500] dass die Grösse $\frac{l\,Z_0 - l\,Z}{T} = MS$ nicht S proportional, sondern schneller als dieses zunimmt. Andererseits nahm ich auch wahr, wie dies vorauszusehen ist, dass der Werth jener Differenz wächst mit abnehmender Verdünnung der Flüssigkeit, also mit abnehmender Menge des Lösungsmittels, des Wassers. Setzte ich aber M, den Umwandlungscoëfficienten $= \frac{M}{w}$, mit w das Gewicht des Wassers in Grammen bezeichnend, so ergab

sich zwar eine annähernde, doch nicht vollkommene Uebereinstimmung mit den Versuchen, und zwar waren die Abweichungen ihrem Sinne nach so entschieden, dass ich sie trotz ihres geringen Betrages Ungenauigkeiten der Beobachtung nicht wohl zuschreiben konnte. Zahlreiche Wiederholungen meiner Versuche liessen mich indess erkennen, dass der vollkommene Ausdruck für M sein müsse: $M = \frac{m a^{\frac{S}{w}}}{w}$, durch a eine für die verschiedenen Säuren verschiedene Constante bezeichnend. Die Richtigkeit dieser Annahme mag aus den nachfolgend mitgetheilten Resultaten erhellen, welche zugleich zur Bestimmung der Werthe von a benutzt worden sind. Es wurden nämlich die aus den Beobachtungen jeder einzelnen Reihe erhaltenen Werthe für $M = m a^{\frac{S}{w}}$ mit einander combinirt, wobei, da die Mischungen jeder einzelnen Reihe während der ganzen Dauer des betreffenden Versuchs denselben Temperatureinflüssen unterworfen gewesen waren, m — eine noch näher zu bestimmende Function der Temperatur — für jede combinirte Gruppe constant angenommen werden musste.

Aus sämmtlichen für jede der drei Säuren erhaltenen Werthen von $\log a$ wurden die arithmetischen Mittel genommen, und so gelangte man zu folgenden Zahlen:

für Salzsäure	$\log a = 4{,}09170$
für Salpetersäure	$\log a = 2{,}8222$
für Schwefelsäure	$\log a = 2{,}2243$
für Phosphorsäure	$\log a = 0{,}41551.$

[501] Unter S ist immer die Menge der wasserfreien Säure in Grammen ausgedrückt zu verstehen. — Indem man sodann diese Werthe in die verschiedenen Gleichungen $M = m a^{\frac{S}{w}}$ substituirte, erhielt man für jede Versuchsreihe eine der Zahl der Beobachtungen entsprechende von Werthen für m, aus welchen ebenfalls das Mittel genommen wurde. So ergab sich:

für Salzsäure:	Versuchsreihe I.	$m = 2{,}118$	$t = 17^\circ$
»	II.	$m = 1{,}521$	$t = 17^\circ$
»	III.	$m = 1{,}681$	$t = 16^\circ{,}5$
»	IV.	$m = 1{,}579$	$t = 16^\circ{,}5$

für Salpetersäure:	Versuchsreihe	I.	$m = 0{,}9905$	$t = 16^{\circ}$
	»	II.	$m = 0{,}9905$	$t = 16^{\circ}$
	»	III.	$m = 1{,}373$	$t = 18^{\circ}{,}5$
für Schwefelsäure:	»	I.	$m = 0{,}7764$	$t = 17^{\circ}$
	»	II.	$m = 0{,}8508$	$t = 18^{\circ}$
für Phosphorsäure:	»	I.	$m = 0{,}1752$	$t = 19^{\circ}{,}57$
	»	II.	$m = 0{,}17103$	$t = 19^{\circ}{,}25.$

Die Werthe von m nehmen mit der Temperatur zu, wie sich noch näher aus dem Späteren ergeben wird; übrigens ist auf die hier gefundenen Zahlen in dieser Beziehung kein besonderer Werth zu legen, weil die Temperatur nicht gerade streng constant gehalten wurde, was in diesem Falle nicht nöthig war, wo es nur auf ein Sichgleichbleiben der Temperatureinflüsse für sämmtliche, in ein grosses Gefäss voll Wasser mittlerer Temperatur versenkte Glasröhren, in denen sich die Mischung befand, ankam.

Mit den so bestimmten Werthen von a und m wurde sodann aus der Formel $\log Z_0 - \log Z = \frac{m a^{\frac{S}{w}}}{w} ST$, Z berechnet. Auch hier konnte, wie leicht ersichtlich, der Bequemlichkeit wegen mit *Brigg*'schen Logarithmen gerechnet werden. Waren die Constanten mit hinreichender Genauigkeit bestimmt, so mussten, wenn anders die Formel den Vorgang und seine Bedingungen richtig ausspricht, durch diese Rechnung, die unmittelbar aus dem Versuch [502] mit Hülfe der Gleichung $Z = Z_0 - \frac{Z_0 - D}{1 + \mu}$ gefundenen Werthe wieder erhalten werden. In wie weit dies der Fall sei, wird man aus den Zusammenstellungen für die vier Säuren auf Tabelle V, VI, VII und VIII*) ersehen, wo neben einer Uebersicht der einzelnen Versuchsreihen auch die aus der Beobachtung und aus der Formel berechneten Werthe von Z sich finden. Ich glaube, dass nur wenige Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung die bei diesem Versuch unvermeidliche Fehlergrenze überschreiten. Welcher Art die Fehlerquellen seien und wie gross ihr Einfluss etwa anzunehmen sein möchte, darüber glaube ich an dieser Stelle einige Bemerkungen einschalten zu müssen. Es können zunächst dabei Fehler unterschieden werden, Fehler des Versuchs und

*) Am Schlusse der Abhandlung.



Fehler der Beobachtung. Was die ersteren anbetrifft, so sind etwaige kleine Fehler der Wägung wohl zu vernachlässigen; dagegen ist der Verlust in den Gefässen, der, da man mit bestimmten, oft sehr kleinen Wassermengen arbeitet, nicht ganz zu vermeiden ist, gewiss von merkbarem Einfluss. Am erheblichsten sind die Differenzen, welche durch Temperatur-Verschiedenheiten entstehen können. Erwärmung der Röhre durch die Hand im Augenblick der Mischung suchte ich zwar möglichst zu vermeiden, überhaupt bei allen einzelnen Versuchen jeder Reihe recht gleichmässig zu verfahren; dennoch sind merkbare Störungen und Abweichungen gewiss nicht ausgeblieben, um so mehr, da kleine Temperaturschwankungen schon so grosse Veränderungen im Werth von m hervorbringen, Differenzen von 5° denselben ungefähr verdoppeln.

Der Fehler der Ablesung ist ein doppelter, der sich im ungünstigen Fall addiren kann, der Fehler bei Bestimmung des Nullpunkts und der Fehler der Ablesung selbst. Bisweilen namentlich in den Nachmittagsstunden schwankte der Nullpunkt so, dass ich nicht im Stande war, zuverlässige Beobachtungen anzustellen. Ich habe vor und nach jeder Ablesung den Nullpunkt genommen, um mich [**503**] wenigstens gegen jeden grösseren Fehler sicher zu stellen. Leider konnte, wegen Mangels eines Nonius, die Ablesung mit meinem Instrument nicht die ganze Schärfe erhalten, deren sie wenigstens in geringen Abständen vom Nullpunkt fähig ist. Eine besondere Fehlerquelle tritt noch bei der Schwefelsäure hinzu durch die Erwärmung beim Mischen mit Wasser. Ich bin zwar in dieser Beziehung mit aller möglichen Vorsicht verfahren; dennoch vermuthe ich, dass diesem Umstande die etwas grösseren Abweichungen bei den Versuchen mit dieser Säure zugeschrieben werden müssen. Nach dem Vorerwähnten glaube ich, dass man einen Fehler von 1°, worin 0°,5 auf die Störungen während der Digestion, 0°,5 auf die Bestimmung des Nullpunkts und der Ablesung zu rechnen wäre, bei diesen Versuchen wird als möglich annehmen müssen. Bei den zur Bestätigung der Formel: $M = \frac{m a^{\frac{s}{w}}}{w}$ angestellten neunzig Beobachtungen beträgt aber für Z die Summe der positiven Differenzen + 21°,4, die der negativen Differenzen — 13°,86. Um die Abweichung der Ablesung D zu finden, muss man noch mit $(1 + \mu)$ multipliciren, dann ergiebt sich für etwa acht Fälle ein wenig grösserer Fehler als die oben angenommene Grenze

(im Maximum 2°,25). und zwar sind dies Fälle, wo die Anwendung einer sehr kleinen Säuremenge und in Folge dessen die Geringfügigkeit der Einwirkung, den relativen Werth einer jeden Ungenauigkeit sehr erhöhen musste. Ueberdies liegt für solche Versuche, bei denen eine grosse Zuckermenge unzersetzt blieb, auch eine erhebliche und unvermeidliche Fehlerquelle in der, während der Ablesung, noch stattfindenden Einwirkung der Säure, welche namentlich von Bedeutung wird, wenn man in Folge ungünstiger atmosphärischer Verhältnisse die Beobachtung auch mit der wünschenswerthen Schnelligkeit ausführen kann.

Bei Betrachtung der Gleichung:

$$\log Z_0 - \log Z = \frac{m\, a^{\frac{S}{w}}\, S\, T}{w}$$

[504] ergiebt sich, dass mit einer proportionalen Veränderung von S und w für gleiche Z_0, m und T auch Z unverändert, d. h. der Gang der Umwandlung des Zuckers derselbe bleibt; dies bestätigt auch der Versuch, wie sich aus der Zusammenstellung auf Tabelle IX.*) ergiebt. Zugleich ist dies eine Folge der früher nachgewiesenen Unabhängigkeit der Grösse M von Z. Wurden nämlich in einer Mischung von beliebigem Zucker-, Säure- und Wasser-Gehalt alle drei Bestandtheile auf das n-fache vermehrt, so musste offenbar bei unveränderter Temperatur der Gang der Umwandlung unverändert, also auch das Product MS constant bleiben. Wegen der Unabhängigkeit von Z_0 wird dieser constante Werth von MS aber auch fortbestehen, wenn man sich $n\, Z_0$ wieder auf Z_0 vermindert denkt.

D. Einfluss der Temperatur.[6])

Im Nachstehenden lasse ich nun eine Zusammenstellung bei verschiedenen Temperaturen angestellter Versuche folgen (Tabelle X*). Es ist leicht begreiflich, dass hier die Unsicherheit der Resultate etwas grösser wird, denn dieselbe Temperatur, oft während langer Zeit, ohne die kleinste Schwankung constant zu erhalten, ist namentlich für Jemand, der ohne Beihülfe arbeitet, nicht immer leicht. Dennoch hoffe ich in dieser Beziehung keinen erheblichen Fehler begangen zu haben; andererseits muss ich mir aber eine Fehlerquelle zum Vorwurf machen, die

*) Am Schlusse der Abhandlung.



wohl zu vermeiden gewesen wäre. Als ich meine betreffenden Versuche anstellte, kannte ich nämlich noch nicht das Gesetz des Einflusses der Temperatur auf das Drehungsvermögen des Schleimzuckers, es war daher nöthig die Ablesung jedesmal bei derselben Temperatur — ich wählte 15° — vorzunehmen; deshalb musste die Mischung zuvor auf diese Temperatur erwärmt oder abgekühlt werden. Dazu waren immer einige Minuten erforderlich; während dieser, wenngleich nur kurzen Zeit, fand immer eine Nachwirkung statt, die bisweilen nicht unbedeutend sein, aber doch nicht in Rechnung genommen werden konnte. Dazu kam noch, dass [**505**] ein Theil der Versuche bei sehr hoher äusserer Temperatur (20—22°) angestellt, die bei 15° in den Apparat gebrachte Flüssigkeit durch diesen erwärmt und so einerseits eine ferne Nachwirkung begünstigt, andererseits auch das Ablesungsresultat verfälscht wurde, indem nun der bei der Berechnung von Z aus D angewendete Coëfficient μ nicht mehr der entsprechende war. Aus diesem Grunde halte ich namentlich die Versuchsreihen IV. und VI. für unzulässig und die daraus gefundenen Werthe von m einer etwas höheren Temperatur angehörig; sie sind daher aus der ferneren Berechnung fortzulassen. Behufs dieser Berechnung war aber noch eine Frage experimentell zu beantworten. Ich hatte zwar die Werthe der Constanten a für die vier Säuren bei mittlerer Temperatur bestimmt; es blieb indess zweifelhaft, ob dieselben der Rechnung für jede höhere oder niedere Temperatur zu Grunde gelegt werden könnte. Leider habe ich zu wenig Versuche angestellt, um diese Fragen genügend entscheiden zu können. Folgendes sind die für die beigesetzten Temperaturgrade gefundenen Werthe:

	Salzsäure.	Salpetersäure.	Schwefelsäure.
91,5 D	$\lg a = 3{,}711$		
128,5 D		$\lg a = 1{,}486$	
150 D			$\lg a = 1{,}386$
162 D		$\lg a = 1{,}902$	$\lg a = 1{,}126$
186,5 D	$\lg a = 3{,}409$		
210 D		$\lg a = 1{,}7257$	
225 D			$\lg a = 1{,}607$.

Diese Werthe sind jederzeit nur aus zwei Versuchen berechnet, was, wie sich aus dem Früheren ergiebt, nicht hinreicht, um a mit Sicherheit zu finden. Da überdies die beiden verglichenen Versuche, mit Ausnahme der bei 225 D angestellten, immer von gleicher Dauer waren, so musste der mit der geringeren Säure-

menge, wegen der Nachwirkung während des Ablesens stets ein zu grosses M geben, wodurch dann a sich immer zu klein berechnete. Dies trat, wie man sieht, auch ein; übrigens ist aber bei [**506**] Temperaturen ober- und unterhalb 15° eine Ab- und Zunahme der Werthe von a nicht zu bemerken, ich habe mir daher auch gestatten dürfen, die für die mittlere Temperatur gefundenen a für die ganze Berechnung durchgehend anzuwenden.

Bei letzterer bin ich nun folgendermaassen verfahren. Sucht man mittelst der Formel:

$$lZ_0 - lZ = MST = \frac{m a^{\frac{s}{w}} . ST}{w}$$

(auf Tabelle XI. am Schluss) das jeder Temperatur zukommende m, so sieht man bald, dass das Gesetz, welches m mit der Temperatur verknüpft, für die vier behandelten Säuren dasselbe ist; darnach muss also das Verhältniss zwischen dem m jeder Temperatur ein constantes sein. Abweichungen sind Ungenauigkeiten der Versuche zuzuschreiben. Um das Verhältniss dieses Factors der mittleren Umwandlungscoëfficienten für vier Säuren zu bestimmen, wurde also zunächst dessen Werth für jede der 24 bei verschiedenen Temperaturen angestellten Versuchsreihen berechnet, sodann aus allen diesen Werthen das Mittel genommen. Es ergab sich — für Salzsäure $m' = m$ Modul. (da wieder briggische Logarithmen den natürlichen bei der Berechnung substituirt waren) zur Einheit genommen:

für Salzsäure $m' = 1 \qquad\qquad = P$
für Salpetersäure $m' = 0{,}60222 \quad = P'$
für Schwefelsäure $m' = 0{,}42169 \quad = P''$
für Phosphorsäure $m' = 0{,}072365 = P'''$.

Demnach wird also das Gesetz der Abhängigkeit der m von t für jede der vier Säuren durch dieselbe Curve ausgedrückt, nur die zugehörigen Parameter sind verschieden. Dividirt man nun die Reihe der m' für jede Säure durch den entsprechenden Parameter, so erhält man Tabelle XII.

Es kam darauf an, die Form einer Function zu ermitteln, welche das Gesetz der in Rede stehenden Curven ausdrückt, dann mittelst der vorliegenden Versuche die Constanten zu bestimmen. Bei der Wahl der Function liess ich mich durch theoretische Betrachtungen leiten, ein Weg, [**507**] der mich zwar, wie ich glaube, zum Ziel geführt hat, ohne dass indessen die Werthe



der Constanten, wie sie sich nachher ergaben, mit den Voraussetzungen, von denen ich ausging, vereinbar waren. Die theoretische Bedeutung, welche ich meiner Formel beilegte, ist daher nicht zulässig und die wahre noch zu ermitteln; dennoch will ich den Gang meiner Betrachtungen in der Kürze darlegen, um daran später eine anderweitige Bemerkung zu knüpfen.

Man hat bei dem chemischen Process, von dem hier die Rede ist, offenbar zweierlei zu unterscheiden, einmal die Grösse der Wirksamkeit, der Energie, und das andere Mal die Grösse der dieser Wirksamkeit proportionalen Wirkung, des Effects. Die Wirksamkeit kann gesteigert, aber gleichzeitig der Effect ihrer Einheit vermindert sein, dann wird das Resultat der Wirksamkeit nicht proportional vermehrt, ja es kann sogar bei gesteigerter Wirksamkeit vermindert sein. Es ist sehr wohl denkbar, ja die Annahme vielleicht nicht abzuweisen, dass das Resultat der chemischen Action durch die Temperatur in dieser Weise modificirt werde; während nämlich die Energie der chemisch wirksamen Substanz der Säure durch Temperaturerhöhung eine Steigerung erfährt, muss in Folge der Ausdehnung und der Zunahme der Molekülabstände der, der Wirksamkeits-Einheit entsprechende Effect vermindert werden. Beides muss in der Formel, um welche es sich hier handelt, Berücksichtigung finden. Zu dem Ende glaubte ich mich der aus dem Früheren sich ergebenden Resultate bedienen zu können. Es fand sich dort der Umwandlungs-Coëfficient bei Vermehrung des Lösungsmittels, also das Volumen diesem umgekehrt proportional, andererseits mit einer Exponential-Grösse multiplicirt, deren Exponent der Concentrationsgrad der Säure war. Es war zu versuchen, ob hier die Berechnung mit einer analogen Formel gelingen würde. Ob das Volum durch Hinzufügen des indifferenten Lösungsmittels oder durch Zufuhr von Wärme vermehrt war, musste wohl gleichgültig sein, nur kam es darauf an, das Gesetz zu kennen, nach welchem bei Temperaturerhöhung die Volume zunehmen. Dies Gesetz ist, wie man weiss, noch [508] nicht ermittelt; indess erhält man für die Ausdehnung der Flüssigkeiten eine sehr gute Annäherung, wenn man die Abnahme diesen Temperaturzunahmen proportional setzt, also $d_0 : d_t = 1 : (1 - \alpha t)$. Nach diesen Betrachtungen versuchte ich also m' als Function der Temperatur darzustellen durch die Formel:

$$m' = K\beta^{(t-91,5)}[1 - \alpha(t - 91,5)]$$

worin K, β und α näher zu bestimmende Constante sind.

Zur Bestimmung der Constanten nahm ich die drei Gleichungen:

$$0,1136 = K\beta^{(91,5-91,5)}[1 - \alpha(91,5 - 91,5)]$$

oder: $0,1136 = K$

$$4,747 = K\beta^{(161,5-91,5)}[1 - \alpha(161,5 - 91,5)]$$

$$164 = K\beta^{(250,5-91,5)}[1 - \alpha(250,5 - 91,5)]$$

theils weil sie die Temperaturscala ungefähr gleichmässig theilen, theils weil sie mir durch die gute Uebereinstimmung oder durch die Anzahl der zugehörigen Versuche am besten beglaubigt schienen. Daraus fand ich:

$$K = 0,1136$$

$$\alpha = 0,0050908 .$$

$$\beta = 1,057788 \quad \log \beta = 0,0243989$$

oder wenn man statt der Scalentheile Centesimalgrade einführt:

$$\alpha' = 0,0154709$$

$$\beta' = 1,186173 .$$

Der Werth für α war offenbar viel zu gross, um mit meiner theoretischen Ansicht von seiner Bedeutung vereinbar zu sein; wie man daher die Temperaturformel auszulegen habe, muss ich dahingestellt sein lassen, nur will ich eines auffallenden Umstandes erwähnen. Die Formel hat die Eigenschaft bis 63°,64 zu wachsen, dort ihr Maximum zu erreichen, dann plötzlich bei 64°,64 = 0 zu werden und ins Negative überzugehen; damit stimmt auch das Verhalten der Mischung insofern überein, als die Einwirkung augenscheinlich mehr und mehr steigt, bei 60° etwa, wie auch *Biot* angiebt, instantan beendigt ist, darüber hinaus in eine, sich durch Bräunung verrathende, Zerstörung [**509**] des Zuckers übergeht. Sollte diese Uebereinstimmung zufällig sein, oder liegt ihr eine tiefere Bedeutung zu Grunde?

Die mittelst der Formel:

$$m' = P \cdot K[1 - \alpha\,(t - 91,5)]\,\beta^{(t-91,5)}$$

und die aus den Beobachtungen mit Hülfe der Gleichung

$$\log Z_0 - \log Z = \frac{m' a^{\frac{S}{w}} \cdot S \cdot T}{w}$$

berechneten Werthe finden sich zusammengestellt auf Tabelle XII.



Um indess übersehen zu können, in wie weit Berechnung und Beobachtung übereinstimmen, war es nöthig auf die eine oder andere Art auch Z zu suchen; dies geschah (auf Tabelle XIII.) aus der Ablesung D mittelst der gewöhnlichen Formel: $Z_0 = Z - \frac{Z_0 - D}{1 + \mu}$, und auf dem Wege der Berechnung, aus den hier vollständig folgenden Formeln, für Salzsäure:

$$\log\left(\frac{Z_0}{Z}\right) = K[1 - (t - 91{,}5)\,\alpha]\,\beta^{(t-91{,}5)} \times (12351)^{\frac{S}{w}} \cdot \frac{S \cdot T}{w}$$

für Salpetersäure:

$$\log\left(\frac{Z_0}{Z}\right) = 0{,}60222\,K\beta^{(t-91{,}5)} \times [1 - (t - 91{,}5)\,\alpha]$$

$$\times (664{,}1)^{\frac{S}{w}}\,\frac{S \cdot T}{w}$$

für Schwefelsäure:

$$\log\left(\frac{Z_0}{Z}\right) = 0{,}42169 \cdot K[1 - (t - 91{,}5)\,\alpha]\,\beta^{(t-91{,}5)}$$

$$\times (167{,}6)^{\frac{S}{w}}\,\frac{S \cdot T}{w}$$

für Phosphorsäure:

$$\log\left(\frac{Z_0}{Z}\right) = 0{,}072365 \cdot K[1 - (t - 91{,}5)\,\alpha]\,\beta^{(t-91{,}5)}$$

$$\times (2{,}603)^{\frac{S}{w}}\,\frac{S \cdot T}{w}$$

worin K, α und β die vorerwähnten Werthe haben. Um die wahren m aus $m' = m$ Modul. zu finden, hat man nur nöthig, statt mit K mit $\frac{K}{\text{Modul.}} = \frac{0{,}1136}{0{,}4342945} = 0{,}2615737$ zu multipliciren.

[**510**] Setzt man $\frac{S}{w} = q$ und führt Centesimalgrade ein, so erhält man zur Berechnung von Z die allgemeine Formel:

$$Z = Z_0\,e^{-C(1 - \alpha' t)\,\beta'^t\,a^q\,.\,q\,.\,T}.$$

Addirt man endlich noch die positiven und negativen Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung, so ergiebt sich für die berechneten 72 Versuche

Summe der positiven Differenzen = 26°,78
Summe der negativen Differenzen = 22°.

7) Nach Aufführung meiner Versuchsresultate habe ich nur noch Weniges hinzuzufügen. Ich muss es den Chemikern überlassen, wenn diese anders meiner Arbeit einige Aufmerksamkeit schenken, zu entscheiden, ob und wie weit die gefundenen Formeln auf andere chemische Vorgänge Anwendung finden; jedenfalls scheinen mir doch alle diejenigen, deren Eintreten man der Wirksamkeit einer katalytischen Kraft zuschreibt, hierher zu gehören. Abzuleiten, welche theoretische Folgerungen sich aus der Form der Gleichung für m ergeben, ist, wie ich glaube, die Aufgabe der Molecular-Physik in ihrem mathematischen Theil; andeuten möchte ich nur, dass sich daraus vielleicht eine Abhängigkeit der chemischen Kraftwirkung von der Entfernung und zwar, da w proportional r^3, — wenn r den Abstand zwischen Säure und Zuckermolekül bedeutet — eine Abnahme proportional der dritten Potenz dieses Abstandes ergiebt. Dabei muss man dann freilich noch die Annahme machen, dass der Factor a^q, welcher sich ebenfalls mit w verändert, sich nur auf die Energie des wirksamen Moleküls, nicht auf den durch die Einheit der Energie hervorgebrachten Effect beziehen. Welche Bedeutung hat aber jene Exponentialgrösse a^q? Wirken etwa die Säuremoleküle, gleichsam inducirend, sich gegenseitig zu einer energischeren chemischen Action steigernd auf einander?

Ob auch der Luftdruck von Einfluss auf den hier besprochenen chemischen Process sei, habe ich bis jetzt noch nicht untersuchen können, ich werde meine Ansicht demnächst in dieser Beziehung vervollständigen.



Tabelle V. Salzsäure $\log a = 4{,}09170$. [511]

I. Säure und Lösungsmittel veränderlich.					$M = m a^{\frac{S}{w}}$, $m = 2{,}118$.		Z.		
Z_0.	S.	w.	T.	D.	Beobachtet.	Berechnet.	Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.
18°,75	4 × 0,242 g	6 g	30′	— 2°	8,7373	9,707	3°,69	3°,08	— 0,61
»	3 × 0,242	»	»	+ 2 ,5	7,1124	6,788	6 ,95	7 ,27	+ 0,32
»	2 × 0,242	»	1h	+ 4 ,25	4,4323	4,384	8 ,22	8 ,27	+ 0,05
»	0,242	»	»	+ 12 ,25	3,1174	3,099	14 ,03	14 ,05	+ 0,02
»	4 × 0,242	10	»	+ 0 ,25	5,6401	5,279	5 ,32	5 ,77	+ 0,45
»	3 × 0,242	»	»	+ 5	4,5392	4,202	8 ,78	9 ,28	+ 0,50
»	2 × 0,242	»	2h 10′	+ 5 ,75	3,232	3,344	8 ,58	8 ,34	— 0,24
»	0,242	»	1h 36′	+ 13 ,5	2,513	2,661	14 ,98	14 ,78	— 0,20
IV. Lösungsmittel veränderlich $m = 1{,}579$.									
20°	2 × 0,242 g	4 g	2h	— 5°,25	4,4166	4,945	1°,7	1°,27	— 0,43
»	»	6	2h 30′	— 2	3,4282	3,380	4 ,06	4 ,29	+ 0,23
»	»	8	3h	+ 0 ,75	2,8563	2,795	6 ,05	6 ,78	+ 0,73
»	»	10	»	+ 40	2,5869	2,493	8 ,41	8 ,68	+ 0,27
»	»	12	»	+ 6 ,5	2,4058	2,310	10 ,22	9 ,97	+ 0,25

Temperatur der Digestion und Ablesung $t = 16°{,}5$.

Tabelle V. Salzsäure. [512]

II. Säuremenge veränderlich.					$M = m a^{\frac{S}{w}}$ $m = 1,521.$		Z.		
Z_0.	S.	w.	T.	D.	Beobachtet.	Berechnet.	Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.
39⁰	4×0,202g	9,612g	2h	0⁰	3,301	3,359	10⁰,86	10⁰,49	— 0⁰,37
»	3,5×0,202	9,679	2h	+ 5	2,949	3,025	14 ,47	14 ,11	— 0 ,36
»	3×0,202	9,746	»	+ 8 ,5	2,901	2,733	16 ,99	17 ,82	+ 0 ,83
»	2,5×0,202	9,813	3h	+ 7 ,75	2,426	2,471	16 ,45	16 ,19	— 0 ,26
»	2×0,202	9,880	»	+ 13 ,5	2,2574	2,236	20 ,61	20 ,74	+ 0 ,13
»	1,5×0,202	9,947	5h 30′	+ 9 ,5	2,045	2,027	17 ,72	17 ,84	+ 0 ,12
»	1×0,202	10,014	»	+ 19	1,809	1,840	24 ,57	24 ,38	— 0 ,19
»	0,101	10,081	»	+ 27 ,25	1,936	1,671	30 ,52	31 ,56	+ 1 ,04
III. Säuremenge veränderlich $m = 1,681$.									
29⁰,25	6×0,2424	8,158g	1h	— 9⁰,75	8,302	9,008	0⁰,97	0⁰,73	— 0⁰,24
»	5,5× »	»	»	— 9 ,25	8,217	7,832	1 ,33	2 ,09	+ 0 ,76
»	5× »	»	»	— 7 ,75	7,288	6,809	2 ,42	2 ,851	+ 0 ,43
»	4,5× »	»	»	— 5 ,25	6,275	5,920	4 ,23	4 ,734	+ 0 ,50
»	4× »	»	2h	— 8 ,25	4,850	5,147	2 ,06	2 ,08	+ 0 ,02
»	3,5× »	»	»	— 6 ,25	4,429	4,460	3 ,51	3 ,94	+ 0 ,43
»	3× »	»	»	— 3	3,914	3,886	5 ,87	5 ,94	+ 0 ,07
»	2,5× »	»	4h	— 7	3,217	3,375	2 ,97	2 ,92	+ 0 ,05
»	2× »	»	»	— 3	2,935	2,936	5 ,87	5 ,87	+ 0 ,00
»	1,5× »	»	»	+ 3 ,5	2,478	2,553	10 ,58	10 ,26	— 0 ,32
»	1× »	»	8h	+ 1	2,202	2,222	8 ,77	8 ,48	— 0 ,29
»	0,5× »	»	»	+ 12	2,040	1,932	16 ,74	17 ,24	+ 0 ,50
»	0,25× »	»	»	+ 19	2,143	1,802	21 ,82	22 ,86	+ 1 ,14

Tabelle VI. Salpetersäure $\log a = 2,8222$. [513]

I. Säure- und Lösungsmittel veränderlich.					$M = m a^{\frac{S}{w}}$ $m = 0,0995$.		Z.		
Z_0.	S.	w.	T.	D.	Beobachtet.	Berechnet.	Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.
18°,75	4 . 0,277	6g	1h 5′	− 0°,5	2,906	3,274	4°,94	4°,17	− 0°,77
»	3 . »	»	»	+ 5	2,168	2,428	8 ,89	8 ,11	− 0 ,78
»	2 . »	»	1h	+ 10	1,9216	1,801	12 ,48	12 ,80	+ 0 ,32
»	1 . »	»	3h 15′	+ 9	1,357	1,336	11 ,76	11 ,83	+ 0 ,07
»	1 . »	5g	»	+ 7 ,75	1,318	1,420	10 ,86	10 ,16	− 0 ,70
»	5 . »	10g	1h 5′	+ 4	2,405	2,428	8 ,17	8 ,11	− 0 ,06
»	4 . »	»	2h	+ 0 ,5	2,347	2,035	5 ,66	6 ,64	− 0 ,98
»	3 . »	»	1h	+ 11	1,838	1,700	13 ,19	13 ,54	+ 0 ,35
»	2 . »	»	3h 15′	+ 7 ,5	1,358	1,420	10 ,68	10 ,16	− 0 ,52
»	1 . »	»	»	+ 12 ,75	1,257	1,186	14 ,45	14 ,66	+ 0 ,21
II. Säuremenge veränderlich $m = 0,9905$.									
36°	4 . 0,281	8,091g	2h	− 2°	2,197	2,176	8°,84	8°,96	+ 0°,12
»	3,5 . »	»	»	+ 2 ,5	1,952	1,934	12 ,08	12 ,20	+ 0 ,12
»	3 . »	»	»	+ 7	1,789	1,772	15 ,27	15 ,39	+ 0 ,12
»	2,5 . »	»	»	+ 11 ,75	1,644	1,628	18 ,67	18 ,79	+ 0 ,12
»	2 . »	»	4h	+ 6	1,416	1,403	14 ,56	14 ,68	+ 0 ,12
»	1,5 . »	»	»	+ 13 ,25	1,253	1,241	19 ,74	19 ,85	+ 0 ,11
»	1 . »	»	4h	+ 20 ,5	1,151	1,140	24 ,92	25 ,00	+ 0 ,08
»	0,5 . »	»	»	+ 27 ,75	1,120	1,109	30 ,1	30 ,15	+ 0 ,05

Tabelle VI. Salpetersäure. [514]

III. Säuremenge veränderlich.					$M = m a^{\frac{S}{w}}$ $m = 1,373.$		Z.		
Z.	S.	w.	T.	D.	Beobachtet.	Berechnet.	Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.
38°	6 . 0,277g	10g	1h	— 1°,75	3,7746	4,144	8°,84	7°,78	— 1°,06
»	5,5 . »	»	»	+ 1	3,581	3,779	10 ,85	10 ,12	— 0 ,73
»	5 . »	»	»	+ 3 ,25	3,484	3,447	12 ,51	12 ,66	+ 0 ,15
»	4,5 . »	»	»	+ 6 ,5	3,263	3,144	14 ,89	15 ,41	+ 0 ,52
»	4 . »	9g	»	+ 7	3,213	3,057	15 ,26	15 ,97	+ 0 ,71
»	3,5 . »	»	»	+ 12 ,5	2,731	2,706	19 ,29	19 ,13	— 0 ,16
»	3 . »	»	2h 5′	+ 3	2,541	2,502	12 ,32	12 ,28	— 0 ,04
»	2,5 . »	»	2h	+ 9	2,315	2,264	16 ,72	17 ,03	+ 0 ,31
»	2 . »	»	1h 40′	+ 19	1,921	2,048	24 ,13	24 ,58	+ 0 ,45
»	1,5 . »	»	5h	+ 5 ,5	1,857	1,853	14 ,16	14 ,18	+ 0 ,02
»	1 . »	»	»	+ 13 ,75	1,781	1,676	20 ,21	20 ,97	+ 0 ,76
»	0,5 . »	»	»	+ 25 ,5	1,558	1,517	28 ,83	29 ,04	+ 0 ,21

Temperatur der Ablesung 22°,5.

Tabelle VII. Schwefelsäure $\log a = 2,2243$. [515]

I. Säure- und Lösungsmittel veränderlich.					$M = m a^{\frac{S}{w}}$ $m = 0,7764$.		Z.		
Z_0.	S	w.	T.	D.	Beobachtet.	Berechnet.	Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.
28°,13	4 . 0,78g	6g	30′	— 11°,5	9,212	11,12	0°,13	0°,04	— 0°,09
»	3 . »	»	»	— 7 ,75	5,222	5,722	2 ,7	2 ,16	— 0 ,54
»	2 . »	»	1h	— 3 ,5	4,242	3,838	6 ,13	7 ,09	+ 0 ,96
»	1 . »	»	»	+ 13	2,643	2,573	12 ,46	14 ,06	+ 1 ,6
»	4 . »	10g	30′	— 3	3,014	2,940	5 ,78	4 ,84	— 0 ,94
»	3 . »	»	»	+ 6	1,677	1,726	8 ,43	8 ,14	— 0 ,29
»	2 . »	»	2h	+ 0 ,25	1,597	1,511	17 ,44	17 ,9	+ 0 ,46
»	1 . »	»	»	+ 13 ,5	1,282	1,158	17 ,79	18 ,56	+ 0 ,77
II. Säuremenge veränderlich, $m = 0,8508$. (Ablesung bei 19° und 20°).									
38°	4,5 . 0,78g	8g	30′	— 13°,5	6,836	8,067	1°,21	0°,65	— 0°,56
»	4 . »	»	»	— 11 ,5	5,939	6,283	2 ,64	2 ,26	— 0 ,38
»	3,5 . »	»	»	— 8 ,5	5,271	4,894	4 ,79	5 ,56	+ 0 ,77
»	3 . »	»	»	— 0 ,5	3,819	3,811	10 ,5	10 ,52	+ 0 ,02
»	2 . »	»	2h	— 7 ,5	2,153	2,312	5 ,5	4 ,77	— 0 ,73
»	1,5 . »	»	»	+ 1 ,5	1,720	1,801	11 ,93	11 ,3	— 0 ,63
»	1 . »	»	4h	0	1,359	1,403	10 ,86	10 ,78	— 0 ,08
»	0,5 . »	»	»	+ 16	1,188	1,092	22 ,29	23 ,27	+ 0 ,98
»	0,25 . »	»	»	+ 25 ,75	1,166	0,964	29 ,25	30 ,60	+ 0 ,35

Tabelle VIII. Phosphorsäure $\log a = 0,11551$. [310]

I. Säuremenge veränderlich. (Ablesung bei 21°,5.)

$M = \frac{m a^{\frac{S}{w}}}{a}$, $m = 0,1759$.

Z_0.	S.	w.	T.	D.	M Beobachtet.	M Berechnet.	φ Beobachtet.	φ Berechnet.	φ Differenz.
36°,5	6 . 0,2955g	10g	9h	+ 9°,25	0,2043	0,2070	17°,23	17°,02	0°,21
»	5 . »	»	»	+ 12 ,5	0,2039	0,2018	19 ,55	19 ,66	+ 0 ,11
»	4 . »	9g	»	+ 15	0,1979	0,1987	21 ,3	21 ,25	0 ,05
»	3 . »	»	»	+ 19 ,5	0,1957	0,1926	24 ,18	24 ,08	+ 0 ,10
»	2 . »	8g	»	+ 23 ,75	0,1854	0,1881	27 ,18	27 ,08	0 ,10
»	1 . »	»	»	+ 29 ,75	0,1820	0,1815	31 ,73	31 ,70	+ 0 ,03

II. Säuremenge veränderlich. (Ablesung bei 22°) $m = 0,17103$.

Z_0.	S.	w.	T.	D.	M Beobachtet.	M Berechnet.	φ Beobachtet.	φ Berechnet.	φ Differenz.
36°,5	6 . 0,2955	10,146g	11h	+ 6°	0,20215	0,20215	14°,0	14°,03	+ 0°,03
»	4,5 . »	»	»	+ 12	0,19103	0,19387	19 ,17	19 ,16	+ 0 ,01
»	3 . »	»	»	+ 18	0,2000	0,18503	23 ,4	24 ,10	+ 0 ,70

[517]

Tabelle IX.

Säure und Lösungsmittel proportional veränderlich:

a) Salzsäure.

Z_0.	*S*.	*w*.	*T*.	*D*.	$M = m a^{\frac{S}{w}}$
19^0	0,5 . 0,242g	3g	$4^h\ 30'$	$3^0,5$	2,145
»	1 . »	6	»	3	2,259
»	1,5 . »	9	»	3	2,259
»	2 . »	12	»	3 ,5	2,145

b) Schwefelsäure.

Z_0.	*S*.	*w*.	*T*.	*D*.	$M = m a^{\frac{S}{w}}$
$17^0,5$	2 . 0,78g	12g	$2^h\ 30'$	$- 0^0,5$	1,743
»	1,5 . »	9	»	+ 0 ,5	1,393
»	1 . »	6	»	+ 1	1,471
»	0,5 . »	3	»	+ 2	1,317

c) Salpetersäure.

Z_0.	*S*.	*w*.	*T*.	*D*.	$M = m a^{\frac{S}{w}}$
$19^0,5$	0,5 . 0,281g	2,768g	8^h	$+ 3^0$	1,0575
»	0,75 . »	4,152	»	+ 2	1,1676
»	1 . »	5,536	»	+ 2	1,1676
»	1,5 . »	8,304	»	+ 2	1,1676
36	2,5 . »	8,012	6	− 6 ,75	1,560
27	2 . »	6,410	»	− 5 ,5	1,625
18	1,5 . »	4,807	»	− 4	1,705
9	1 . »	3,205	»	− 2	1,705

Tabelle X.

I. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 91,5 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	38°	0,521g	8130	13h 20′	+ 19°,5
»	»	0,261	8130	13h 20′	+ 30
Salpetersäure	»	0,859	»	»	+ 20
Schwefelsäure	»	1	»	»	+ 22 ,5

II. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 91,5 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	39°	0,677g	9,700g	17h	14°,5
Salpetersäure	»	1,005	9,520	»	15 ,75
Schwefelsäure	»	1,560	9,370	»	11 ,5
Phosphorsäure	»	1,389	9,380	»	34 ,75

III. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 91,5 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	37°,25	0,677g	9,860	7h 30′	26°,25
Salpetersäure	»	1,005	9,683	»	27 ,75
Schwefelsäure	»	1,560	9,531	»	22 ,75
Phosphorsäure	»	1,389	9,540	»	34 ,75

IV. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 103 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	38°	0,521g	8130	2h 45′	28°,5
Salpetersäure	»	0.859	»	»	27°,5
Schwefelsäure	»	1	»	»	29

V. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 106 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	39°	0,677g	9,700	9h 25′	+ 11°
Salpetersäure	»	1,005	9,520	9h 40′	+ 12
Schwefelsäure	»	1,560	9,370	»	+ 6 ,5
Phosphorsäure	»	1,389	9,380	»	+ 32

VI. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 116 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	38°	0,521g	8g	2h	25°,5
Salpetersäure	»	0,859	»	»	25
Schwefelsäure	»	1	»	»	26

VII. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 120,5 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	37°,25	0,3386	10,08	12h	+ 12°
Salpetersäure	»	0,5025	10	»	+ 14 ,25
Schwefelsäure	»	0,78	9,920	»	+ 9 ,25
Phosphorsäure	»	1,389	9,540	»	29

VIII. Versuchreihe. Temperatur d. Digestion = 128,5 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	39°	0,521g	8g	12h 30′	— 10°,
Salpetersäure	»	0,859	»	»	— 5 75
»	»	0,430	»	»	+ 11
Schwefelsäure	»	1,0	»	»	— 9 ,5

IX. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 136 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	37°,25	0,677g	9,860	4h 35′	— 3°
Salpetersäure	»	1,005	9,683	»	— 2 ,5
Schwefelsäure	»	1,560	9,531	»	— 7
Phosphorsäure	»	1,389	9,540	»	+ 30

X. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 136,5 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	39°	0,3386g	9,921g	7h	+ 9°,5
Salpetersäure	»	0,5025	9,833	»	+ 8 ,
Schwefelsäure	»	0,78	9,757	»	+ 3 ,5
Phosphorsäure	»	1,389	9,377	»	+ 27 ,5

XI. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 144 D. Temperatur d. Ablesung = 18°,5 C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	38°	0,520g	8g	5h	— 8°,5
Salpetersäure	»	0,859	»	»	— 9 ,5
Schwefelsäure	»	1	»	»	— 7 ,5
Phosphorsäure	»	1,182	»	»	+ 27

XII. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 155 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	37°,5	0,521g	8g	2h	— 0°,5
Salpetersäure	»	0,859	»	»	— 0 ,5
Schwefelsäure	»	1	»	»	+ 3 ,
»	»	0,5	»	»	+ 19 ,

XIII. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 151 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	39°	0,339g	9,921g	2h	16°,75
Salpetersäure	»	0,503	9,833	»	18
Schwefelsäure	»	0,78	9,757	»	15 ,25

XIV. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 162 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	37,05	0,521g	9g	2h	— 7°,25
Salpetersäure	»	0,859	»	»	— 7 ,75
»	»	0,43	»	»	+ 8 ,5
Schwefelsäure	»	1	»	»	— 4
»	»	0,5	»	»	+ 12

XV. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 166,5 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	39°	0,339g	9,921g	2h	+ 4°,25
Salpetersäure	»	0,503	9,833	»	+ 6
Schwefelsäure	»	0,78	9,757	»	+ 1 ,75
Phosphorsäure	»	1,389	9,377	»	+ 25 ,5

XVI. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 182 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	39°	0,339g	9,921g	1h	+ 3°
Salpetersäure	»	0,503	9,833	»	+ 3 ,75
Schwefelsäure	»	0,78	9,757	»	— 1 ,25
Phosphorsäure	»	1,389	9,377	»	+ 26

XVII. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 186,5 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	37°,5	0,521g	8g	1h	— 12°
Salpetersäure	»	0,859	»	»	— 11 ,25
Salzsäure	»	0,26	»	»	+ 1 ,25
Schwefelsäure	»	1	»	»	— 11 ,25

XVIII. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 195 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	37°,5	0,521g	9g	30′	— 8°,25
Salpetersäure	»	0,859	»	»	— 9 ,5
Schwefelsäure	»	1	»	»	— 6

XIX. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 197 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	39°	0,339g	9,921g	30′	+ 3°,25
Salpetersäure	»	0,503	9,833	»	+ 5
Schwefelsäure	»	0,78	9,757	»	+ 1 ,25
Phosphorsäure	»	0,389	9,377	»	+25 ,75

XX. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 210 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	37°,5	0,521g	9g	15′	— 8°
Salpetersäure	»	0,859	»	»	— 9 ,25
»	»	0,43	»	»	+ 6
Schwefelsäure	»	1	»	»	— 5 ,75

XXI. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 212 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	39°	0,339g	9,921g	30′	— 6°,25
Salpetersäure	»	0,503	9,833	»	— 6 ,25
Schwefelsäure	»	0,782	9,757	»	— 7 ,75
Phosphorsäure	»	1,389	9,377	»	17 ,75

XXII. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 225 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	37°,5	0,521g	9g	12′	— 12°
Salpetersäure	»	0,859	»	15	— 11 ,5
Schwefelsäure	»	1	»	12	— 10
»	»	0,5	»	24	— 7

XXIII. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 226 D. Temperatur d. Ablesung = 15 C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salpetersäure	39°	0,252g	9,99g	30′	— 2°,5
Schwefelsäure	»	0,39	9,952	»	— 4
Phosphorsäure	»	0,695	9,762	»	— 20

XXIV. Versuchsreihe. Temperatur d. Digestion = 250,5 D. Temperatur d. Ablesung = 15° C.

Name d. Säure.	Z_0.	S.	w.	T.	D.
Salzsäure	37°,5	0,261g	9g	10′	— 9,75
Salpetersäure	»	0,43	»	12	— 12,25
Schwefelsäure	»	0,5	»	10	— 7,75

Tabelle XI.

Werthe von $m' = m$ Modul. Berechnet aus: $\log Z_0 - \log Z = \frac{m' . a^{\frac{S}{w}} . S T}{w}$.

Scalentheile des Thermometers.	Salzsäure.	Salpetersäure.	Schwefelsäure.	Phosphorsäure.
	0,11397	0,06747	0,04459	0,01164
91,5	0,1219 a) 0,1253 b)	0,065024	0,04782	
	0,10588	0,05699	0,04875	0,01635
103	0,26806	0,1657	0,12447	
106	0,2483	0,1463	0,1009	0,03473
116	0,4902	0,2822	0,2294	
120,5	0,5275	0,3026	0,2307	0,03585
128,5	0,6836	0,28772 a) 0,34088 b)	0,30186	
136	1,094	0,77611	0,4483	0,08165
136,5	1,040	0,7315	0,5244	0,08263
144	1,618	0,9451	0,6975	0,1154
150	2,3768	1,294	0,950 a) 1,0718 b)	0,17103
151	2,4445	1,4814	1,0068	0,1752
162	4,2744	2,4262 a) 2,6842 b)	1,6586 a) 1,9085 b)	
166,5	4,744	2,831	2	0,3473
182	10,123	6,3302	4,6166	0,6647
186,5	10,990 a) 11,571 b)	5,332	4,457	

Werthe von $m' = m$ Modul. Berechnet aus: $\log Z_0 - \log Z = \frac{m' \cdot a^{\frac{s}{w}} \cdot S\,T}{w}$.

Scalentheile des Thermometers.	Salzsäure.	Salpetersäure.	Schwefelsäure.	Phosphorsäure.
195	18,404	11,086	7,447	
197	20,071	11,899	8,013	1,3603
210	32,762	{ 21,72 a) { 24,50 b)	14,675	
212	33,619	21,632	13,273	2,3994
225	65,94	26,66	{ 24,30 { 26,30	
226		41,909	26,927	4,671
250,5	163,93	98,886	66,175	

Tabelle XII.

Abtheilungen der Scala.	Centesimalgrade.	$\frac{m'}{P}$ Salzsäure $P = 1.$	$\frac{m'}{P'}$ Salpetersäure $P' = 0{,}60222.$	$\frac{m'}{P''}$ Schwefelsäure $P'' = 0{,}42169.$	$\frac{m'}{P'''}$ Phosphorsäure $P''' = 0{,}072369.$	Berechnet nach der Formel: $m' = K[1 - \alpha(t - 91{,}5)]\,\beta(t - 91{,}5)$ $\alpha = 0{,}0050909.$ $\beta = 1{,}057788.$
91,5	0°	{ 0,1219 a) { 0,1253 b) { 0,1059 { 0,11399	0,11204 0,10797 0,09463	0,11561 0,11340 0,10574		0,1136
103	3°,78	0,26806	0,26515	0,29517		

Abtheilungen der Scala.	Centesimalgrade.	$\frac{m'}{P}$ Salzsäure $P=1$.	$\frac{m'}{P'}$ Salpetersäure $P'=0,60222$.	$\frac{m''}{P'}$ Schwefelsäure $P'=0,42169$.	$\frac{m'}{P'''}$ Phosphorsäure $P'''=0,072365$.	Berechnet nach der Formel: $m'=K[1-\alpha(t-91,5)]\,\beta(t-91,5)$ $\alpha=0,0050908$ $\beta=1,057788$.
106	4°,77	0,2483	0,24293	0,23928		0,2376
116	8 ,06	0,3902	0,4686	0,54440		
120,5	9 ,54	0,5275	0,50247	0,57708	0,49541	0,4938
128,5	12 ,17	0,6836	0,56604	0,71581		0,7371
136	14 ,64	1,094	1,2887	1,0631	1,1283	1,0704
136,5	14 ,81	1,040	1,2147	1,2436	1,1418	1,0973
144	17 ,27	1,618	1,5694	1,6541	1,5947	1,5895
150	19 ,25	2,3768	2,1489	2,2529 a)	2,3634	2,1339
151	19 ,57	2,4445	2,4599	2,5417 b)		
162	23 ,19	4,2744	4,0288 a) 4,4572 b)	2,3875 3,933 a)	2,421	2,2408 3,8232
166,5	24 ,68	4,744	4,7006	4,5257 b)		
182	29 ,78	10,123	10,512	4,7428	4,7992	4,747
186,5	31 ,26	10,99 a) 11,57 b)	8,8549	11,019 10,569	9,1854	9,8922 12,197
195	34 ,06	18,404	18,408	17,660		18,018
197	34 ,71	20,071	19,759	19,002	18,798	19,723
210	39	32,762	36,067 a) 40,683 b)	34,801		35,09
212	39 ,65	33,619	35,917	31,476	33,157	38,253
225	43 ,92	65,94		57,625 a) 62,368 b)		65,812
226	44 ,26		68,586	63,855	64,548	68,510
250,5	51 ,99	163,93	164,20	156,93		164,00

Tabelle XIII.

Scalentheilung des Thermom.	Salzsäure Z.			Salpetersäure Z.			Schwefelsäure Z.			Phosphorsäure Z.		
	Beobacht.	Berechn.	Differenz.	Beobacht.	Berechn.	Differenz.	Beobacht.	Berechn.	Differenz.	Beobacht.	Berechn.	Differenz.
91,5	24°,65	25°,39	+ 0,74	25°,13	25°,75	+ 0,62	27°,12	27°,11	− 0,01			
	32 ,23	32 ,73	+ 0,5									
106	18 ,80	19 ,40	+ 0,6	19 ,7	20 ,23	+ 0,53	16 ,20	16 ,29	+ 0,09			
120,5	19 ,03	18 ,70	− 0,33	20 ,81	19 ,76	− 1,05	17 , 6	17 , 6	+ 0	31°,55	31°,03	− 0,52
128,5	3 ,65	3 ,03	− 0,62	18 ,99	15 ,31	− 3,68	4 ,97	4 ,66	− 0,31			
136	8 ,21	8 ,17	− 0,04	8 ,84	9 ,00	+ 0,16	6 ,2	5 ,85	− 0,35	32 ,25	32 ,38	+ 0,13
136,5	17 ,72	16 ,96	− 0,76	16 ,84	18 ,27	+ 1,43	14 ,09	15 ,85	+ 1,76			
144	4 ,06	4 ,22	+ 0,16	3 ,63	3 ,51	− 0,12	5 ,66	6 ,10	+ 0,44	30 ,31	30 ,33	+ 0,20
150	10 ,08	11 ,53	+ 1,45	10 ,34	10 ,45	+ 0,11	24 ,52	26 ,25	+ 1,73			
							13 ,46	14 ,04	+ 0,58			
151	22 ,95	23 ,99	+ 1,04	23 ,99	25 ,03	+ 1,04	22 ,34	23 ,09	+ 0,75			
162	5 ,22	6 ,43	+ 1,21	8 ,38	9 ,36	+ 0,98	5 ,16	5 ,71	+ 0,55			
				19 ,6	21 ,68	+ 2,08	16 ,77	18 ,76	+ 1,99			
166,5	13 ,93	13 ,93	+ 0	15 ,41	15 ,27	+ 0,14	12 ,86	12 ,85	− 0,01	29 ,69	29 ,78	+ 0,09
182	13 ,03	13 ,36	+ 0,33	13 ,81	14 ,68	− 0,87	10 ,75	12 ,24	+ 1,49	30 ,04	29 ,44	− 0,6
186,5	1 ,79	1 ,28	− 0,49				3 ,29	2 ,21	− 1,08			
	11 ,35	10 ,85	− 0,5									

Scalentheilung des Thermom.	Salzsäure Z.			Salpetersäure Z.			Schwefelsäure Z.			Phosphorsäure Z.		
	Beobacht.	Berechn.	Differenz.	Beobacht.	Berechn.	Differenz.	Beobacht.	Berechn.	Differenz.	Beobacht.	Berechn.	Differenz.
195	4^0,49	4^0,69	+ 0,2	3^0,91	4^0,1	+ 0,19	7^0,15	6^0,74	− 0,41			
197	13 ,21	13 ,46	+ 0,25	14 ,7	14 ,61	− 0,09	12 ,51	12 ,30	− 0,21	29^0,86	29^0,47	− 0,39
210	5 ,39	4 ,96	− 0,43	4 ,08 14 ,98	4 ,28 16 ,02	+ 0,2 + 1,94	7 ,15	7 ,05	− 0,1			
212	6 ,3	4 ,94	− 1,36	6 ,6	5 ,9	− 0,7	6 ,19	4 ,17	− 2,02	24 ,35	22 ,65	− 1,7
225	1 ,79	1 ,80	+ 0,01				4 ,17 6 ,27	3 ,05 5 ,68	− 1,12 − 0,59			
226				9 ,34	9 ,55	+ 0,21	8 ,82	7 ,92	− 0,9	25 ,9	25 ,26	− 0,64
250,5	3 ,41	3 ,41	+ 0	1 ,94	1 ,95	+ 0,01	5 ,75	5 ,28	− 0,47			

Anmerkungen.

Die Abhandlung von *Ludwig Wilhelmy:* »Ueber das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet« ist in *Poggendorff*'s Annalen, Bd. LXXXI, Seite 413—433 und 499—526 1850 veröffentlicht worden. Ihre Bedeutung liegt darin, dass sie den ersten gelungenen Versuch enthält, in die Gesetze einzudringen, nach welchen chemische Vorgänge in der Zeit ablaufen. An einem Beispiel, welches für die ganze spätere Entwickelung der Sache maassgebend geblieben ist, der Inversion des Rohrzuckers, zeigt der Verfasser die strenge numerische Gültigkeit seiner aus allgemeinen Betrachtungen abgeleiteten Formel, und eröffnet damit den ersten Ausblick auf die Möglichkeit, überhaupt den Verlauf chemischer Reactionen in der Zeit der Rechnung zu unterwerfen. Freilich ist diese Anregung zunächst ganz ohne Folge geblieben; die bahnbrechende Arbeit ist von den späteren Forschern, welche in dieses Gebiet selbständig einzudringen sich bemüht hatten, nicht erwähnt, also wahrscheinlich auch nicht bemerkt worden, bis der Herausgeber dieses Neudruckes auf dieselbe und ihre grundlegende Beschaffenheit die Aufmerksamkeit der Fachgenossen zu lenken sich bemüht hat. (Journ. f. pr. Ch. (2). XXIX, 385, 1884 und Lehrb. der allgem. Chemie II, 616.)

Durch den Umstand, dass die Bedeutung der vorliegenden Arbeit so lange übersehen wurde, ist über die Persönlichkeit ihres Verfassers in weiteren Kreisen nichts bekannt. Der Freundlichkeit eines nahen Freundes des im Jahre 1864 Verstorbenen, Prof. *J. Quincke* in Heidelberg, verdanke ich einige Nachrichten über seinen Lebensgang, die ich zusammen mit dem von gleicher Hand herrührenden Verzeichnis der wissenschaftlichen Abhandlungen *Wilhelmy*'s im Anhange folgen lasse.

1) In dieser Annahme hat *Wilhelmy* vollkommen Recht gehabt. Es hat sich erwiesen, dass sämmtliche chemischen Vorgänge, bei welchen die Aenderung der Menge nur für einen

einzigen Stoff in Frage kommt, nach demselben Gesetz ablaufen, so dass die für die Inversion des Rohrzuckers aufgestellte und erwiesene Beziehung allgemeine Geltung hat.

2) Die Versuche mit Essigsäure sind offenbar nicht lange genug fortgesetzt worden. Gegenwärtig wissen wir, dass sämmtliche Säuren, auch die Essigsäure, die Inversion hervorbringen. Die Geschwindigkeit derselben ist zwar um so geringer, je »schwächer« die Säure ist, doch behält sie auch bei der ziemlich schwachen Essigsäure eine deutlich messbare Grösse.

3) In dieser Definition findet sich eine Unklarheit. M ist die Grösse, welche gegenwärtig der Coëfficient der Geschwindigkeit der chemischen Reaction, oder kürzer der Geschwindigkeitscoëfficient genannt wird. Seiner Bedeutung nach stellt er das Verhältniss zwischen der im Zeitelement dZ umgewandelten Zuckermenge zu der Dauer dieses Zeitelements dT dar, wenn die wirksame Menge der Säure S und des Zuckers Z beide den Werth Eins haben. Somit ist auch die S. 8 befindliche Bemerkung, dass in den erhaltenen endlichen Werthen noch ein unendlich grosser Factor enthalten sei, entsprechend abzuändern.

4) Diese Ergebnisse sind zum Theil durch spätere Forschungen bestätigt und erweitert, zum Theil auch zurechtgestellt worden. Das Kleinerwerden der Linksdrehung des invertirten Zuckers, die Reversion, wurde in neuerer Zeit eingehend von *A. Wohl* (Ber. d. d. chem. Ges. XXIII, 2084. 1890) untersucht; die von *Wilhelmy* beobachteten grossen Unterschiede des »Umkehrungscoëfficienten« für verschiedene Säuren sind indessen durch Versuchsfehler veranlasst. Ueber den Einfluss der Natur der invertirenden Säure auf diesen Werth liegt eine Arbeit von *O. Gubbe* vor (Ztschr. des Vereins für Rübenzucker-Industrie, December 1884), in welcher auch die weitere Litteratur des Gegenstandes nachgesehen werden kann.

5) In den Ergebnissen der Abschnitte A und B ist der werthvollste Theil der vorliegenden Arbeit enthalten. Die folgenden Paragraphen der Abhandlung berühren Fragen, welche noch gegenwärtig zum Theil nicht genügend beantwortet sind. Bezüglich der im Abschnitt C und D behandelten Gegenstände ist eine Abhandlung von *S. Arrhenius* (Ztschr. für physikalische Chemie IV, 226. 1890) zu vergleichen.

6) Siehe die vorige Anmerkung.

7) Die Vermuthung *Wilhelmy*'s, dass die von ihm gefundene Formel auch für andere chemische Vorgänge Geltung besitzt,

hat sich durchaus bestätigt. Eine grosse Zahl späterer Untersuchungen hat ergeben, dass diese Formel in der That das allgemeine Grundgesetz für den Ablauf chemischer Vorgänge einfachster Art in der Zeit ist, und wir müssen daher *Wilhelmy* als den Entdecker des Gesetzes der chemischen Reactionsgeschwindigkeit bezeichnen. Freilich ist es ihm nicht beschieden gewesen, zu erleben, dass von den Chemikern die ihnen gegebene Anregung verwerthet worden wäre.

Leipzig, Juli 1891.

W. Ostwald.

Wilhelmy's Lebenslauf.

Ludwig Ferdinand Wilhelmy wurde am 25. December 1812 zu Stargard in Pommern geboren. Nachdem er das Gymnasium seiner Vaterstadt mit dem Zeugniss der Reife verlassen, widmete er sich in Berlin dem Studium der Pharmacie und übernahm dann die bis dahin vom Vater geleitete Apotheke in seiner Heimath. Die Sehnsucht nach einer rein wissenschaftlichen Thätigkeit veranlasste ihn 1843, diese Apotheke zu verkaufen und in Berlin, Giessen und Heidelberg Chemie und Physik zu studiren. 1846 wurde er von der philosophischen Facultät der Universität Heidelberg zum Doctor promovirt auf Grund einer Dissertation »die Wärme, als Maass der Cohäsion.« Nach einem längeren Aufenthalte im Auslande, besonders in Italien, und einer Reise nach Paris, wo ihn vorzugsweise die Vorlesungen und Untersuchungen *Regnault's* anzogen, war er 1849—1854 Privatdocent der Physik an der Universität Heidelberg, lebte ein halbes Jahr in München und dann als Privatmann in Berlin, mit philosophischen, mathematischen und physikalischen Studien beschäftigt.

In seiner Studienzeit hatte *Ludwig Wilhelmy* an dem von *Magnus* geleiteten »physikalischen Colloquium« theilgenommen und mit anderen Mitgliedern dieses Colloquiums 1845 die »physikalische Gesellschaft« gegründet. Eine ganze Reihe später berühmt gewordener Namen gehörte zu diesem Kreise junger Naturforscher, von denen hier nur *Beetz*, *E. du Bois-Reymond*, *v. Brücke*, *Clausius*, *v. Feilitzsch*, *Halske*, *Heintz*, *H. v. Helmholtz*, *G. Karsten*, *Knoblauch*, *Krönig*, *Werner v. Siemens*,

G. Wiedemann genannt sein mögen. Ein frischer Hauch neuer physikalischer Gedanken verbreitete sich mit ihnen über ganz Deutschland, und als *Wilhelmy* 1855 nach 10jähriger Abwesenheit nach Berlin zurückkehrte, fand er in der »physikalischen Gesellschaft« nur noch wenige der alten Genossen. Aber diese hielten mit ihm treu an der alten Ueberlieferung fest und regten die jüngeren Mitglieder zu neuer wissenschaftlicher Arbeit an.

An ihrem zehnten Geburtstage, den 14. Januar 1855, schrieb die physikalische Gesellschaft zu Berlin einen Preis von 250 Thaler Gold für die befriedigendste Lösung der Aufgabe aus »das mechanische Aequivalent der Wärme experimentell zu bestimmen.« Diese von *Wilhelmy* gestiftete Summe wurde im März 1857 Herrn *G. A. Hirn* in Logelbach bei Colmar überantwortet, entsprechend dem von *Clausius* abgefassten Antrag der Preisrichter, zu denen noch *E. du Bois-Reymond* und *Wilhelmy* gehörten. (Vergl. Berl. Ber. 1855. XI. S. 27). Damit war die Anregung zu weiteren Arbeiten auf demselben Gebiete der Physik gegeben, welche die Wissenschaft Hrn. *Hirn* und Anderen verdankt.

Die physikalische Gesellschaft in Berlin führte *Ludwig Wilhelmy* 1858 auch mit *Georg Quincke* zusammen, jetzt Professor der Physik in Heidelberg, mit dem er bis zu seinem Tode durch enge Freundschaft verbunden war. In *Wilhelmy*'s Hause neben dem Anhaltischen Thore in Berlin hatten beide von 1860 bis 1864 ein gemeinsames physikalisches Laboratorium. Hier und auf der Heidelberger Villa, die *Wilhelmy* in seinen letzten Lebensjahren während des Sommers bewohnte, entstanden seine Untersuchungen über Capillarität. Diese sind theilweise unvollendet geblieben, da der Verfasser am 18. Februar 1864 unerwartet an einer Lungenentzündung starb.

Die Arbeiten über die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes und über Wärmestrahlung stammen aus der Docentenzeit des ersten Heidelberger Aufenthalts.

Ludwig Wilhelmy war niemals verheirathet. Eine tiefe, ideal angelegte Gelehrten-Natur und gleichzeitig ein gewandter Geschäftsmann, geschult durch die praktische Thätigkeit seiner Jugendzeit, war er unermüdlich bestrebt, seine umfassenden Kenntnisse auf allen Gebieten des Wissens zu erweitern; stets mit warmem Herzen und offener Hand zur Hülfe bereit, wo er helfen konnte; ein Freund der Geselligkeit im kleinen Kreise; im persönlichen Verkehr zurückhaltend und scheu, konnte er in

Freundeskreisen heiter und witzig sein und dann mit überraschender Lebhaftigkeit seine eigenartigen wissenschaftlichen Ansichten vertheidigen. Er schied aus dem Leben mit dem reinen selbstlosen Bedauern, dass ihm nicht vergönnt sein sollte, seine Wissenschaft noch weiter zu fördern.

Verzeichnis der wissenschaftlichen Arbeiten von Dr. Ludwig Wilhelmy.

1. Die Wärme als Maass der Cohäsion. Inaugural-Dissertation. Heidelberg 1846. 8⁰. S. 1—27.
2. Versuch einer mathematisch-physikalischen Wärmetheorie. Heidelberg 1851. 8⁰. S. 1—101.
3. Zur physikalischen Begründung der Physiologie und Psychologie. Heidelberg 1852. 8⁰.
4. Ueber das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet. Pogg. Ann. 81. 1850. S. 413—427; 499—526.
5. Ueber das moleculare Drehungsvermögen der Substanzen. Pogg. Ann. 81, 1850. S. 527—532.
6. Ueber das Gesetz der Wärmeabgabe. Pogg. Ann. 84. 1851. S. 119—135.
7. Ueber die Diathermasie des Glases bei verschiedener Temperatur. Pogg. Ann. 85. 1852. S. 217—226.
8. Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers. Pogg. Ann. 119. 1863. S. 177—217.
9. Ueber die Abhängigkeit des Capillaritäts-Coefficienten der Flüssigkeiten von ihrer Zusammensetzung. Pogg. Ann. 121. 1864. S. 44—63.
10. Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts-Coefficienten der Flüssigkeiten von der chemischen Beschaffenheit und Gestalt der festen Wand. Pogg. Ann. 122. 1864. S. 1—17.

Heidelberg, den 26. Juli 1891.

G. Quincke.

Nr. 14. C. F. Gauss, D. 4 Beweise d. Zerlegung ganzer algebr. Functionen etc. (1799—1849.) Herausg. v. E. Netto. (81 S.) ℳ 1.50.

» 15. Théod. de Saussure, Chem. Untersuch. üb. d. Vegetation. (1804.) 1. Hälfte. Mit 1 Taf. Übers. v. A. Wieler. (96 S.) ℳ 1.80.

» 16. —— —— 2. Hälfte. Übers. v. A. Wieler. (113 S.) ℳ 1.80.

» 17. A. Bravais, Abhandlgen üb. symmetr. Polyeder. (1849.) Übers. u. in Gemeinschaft mit P. Groth herausg. von C. u. E. Blasius. Mit 1 Taf. (50 S.) ℳ 1.—.

» 18. Die Absonderung d. Speichels. Abhandlungen v. C. Ludwig, E. Becher u. C. Rahn. Herausg. v. M. v. Frey. Mit 6 Textfig. (43 S.) ℳ —.75.

» 19. üb. d. Anziehung homogener Ellipsoide. Abhandlungen von Laplace ... Gauss (1813), Chasles (1838) und Dirichlet

NAME	DATE DUE

... E. Lom-

... während der
... erausg. von

... ure. (1832.)

... en während
Herausg. von

... onstrationen
... g mit 90 Fig.
... g. von A. vo

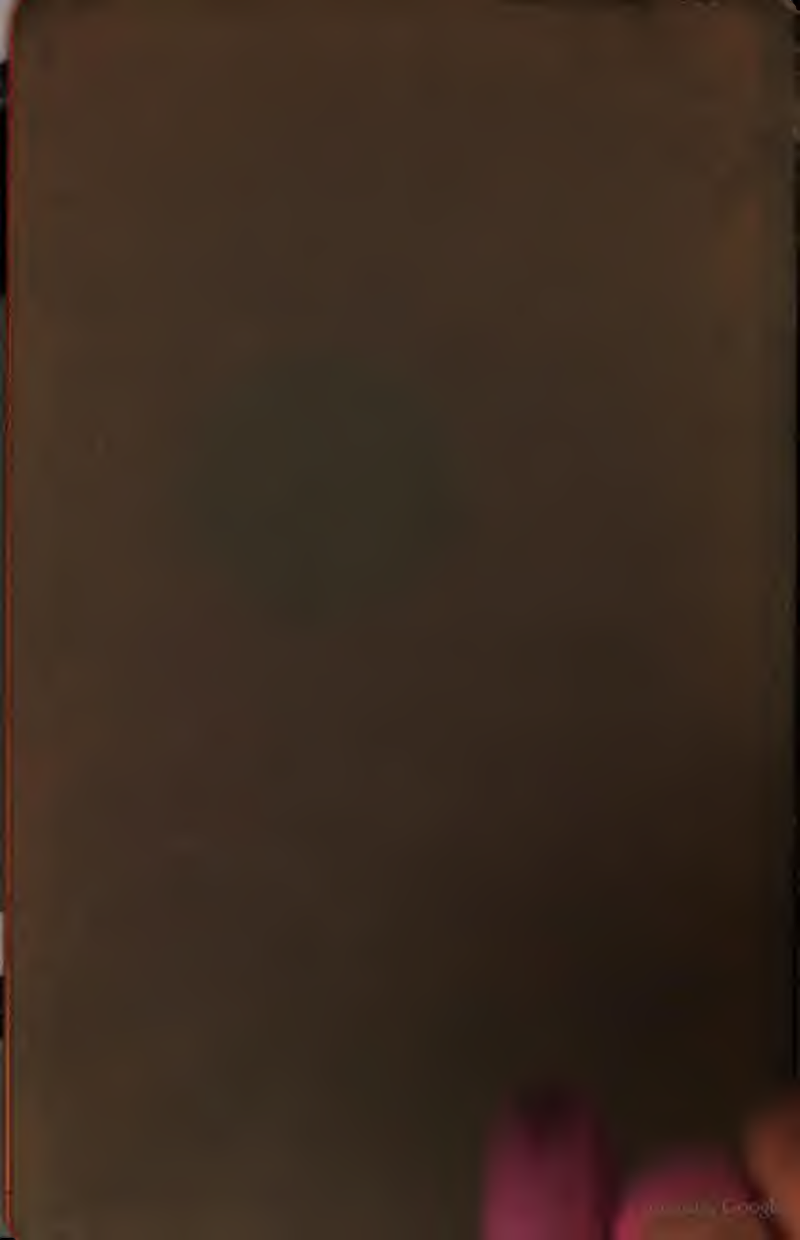
... 6. Ta
... herausg.
... n

... ede-

... en Ströme.

Ne ...

... ngel




LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
2 45 0412 1495

